# UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE CENTRO DE TECNOLOGIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

# DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO DE RESINA EPÓXI COM NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA PARA REVESTIMENTO DE DUTOS PARA TRANSPORTE DE PETRÓLEO

Dissertação submetida à

#### UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

Como parte dos requisitos para a obtenção do grau de

### MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

### RANNIER MARQUES MENDONÇA

# ORIENTADOR: PROF. JOSÉ DANIEL DINIZ MELO CO-ORIENTADOR: PROF. CARLOS ALBERTO PASKOCIMAS

Natal 2009

Divisão de Serviços Técnicos

Catalogação da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Mendonça, Rannier Marques.

Desenvolvimento e caracterização de nanocompósito de resina epóxi com nanopartículas de sílica para revestimento de dutos para transporte de petróleo / Rannier Marques Mendonça. – Natal, RN, 2009. 95 f.

Orientador: José Daniel Diniz Melo. Co-orientador: Carlos Alberto Paskocimas.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

1. Nanocompósito – Dissertação. 2. Revestimento – Dissertação. 3. Propriedades térmicas – Dissertação. 4. Propriedades mecânicas – Dissertação. 5. Desgaste – Dissertação. I. Melo, José Daniel Diniz. II. Paskocimas, Carlos Alberto. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 54-3-039.6(043.3)

# Dedicatória

Dedico este trabalho a meus pais, Francisco e Léa, que são os meus exemplos de determinação e dedicação, aos meus irmãos Rafael e Romeika por estarem sempre ao meu lado, me apoiando e ajudando.

## Agradecimento

Primeiramente, ao nosso Deus, por permitir a realização de mais um feito na minha vida;

Aos meus familiares, em especial a Léa Marques e Francisco Mendonça pelo apoio e incentivo;

Ao professor e orientador José Daniel Diniz Melo, pela orientação, dedicação, paciência e por sempre demonstrar empenho na elaboração deste trabalho;

Ao professor Carlos Alberto Paskocimas, pela coorientação com valiosas informações técnicas e estímulo para a realização deste trabalho;

Ao professor Cláudio Romero Rodrigues de Almeida, pelo incentivo e ajuda na realização do trabalho;

Ao professor Edson Noriyuki Ito, pela paciência, conselhos e qualidade das análises microscópicas no MET;

Ao professor Luiz Pedro de Araújo, pela confiança a que me foi passada e por sempre está disposto a colaborar com o trabalho;

Ao professor José Daniel Biasoli de Mello, pela orientação no teste de desgaste e pela participação na banca com valiosas sugestões;

Ao LCE/DEMa/UFSCar, pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão;

Ao LTM/UFU, pelas análises de desgaste realizadas;

Ao LMF/UFRM, por ceder os aparatos para a medição de densidade;

Ao PPGEM/UFRN pela oportunidade que me foi dada para fazer mestrado;

Ao Nupeg (PRH - ANP 14) pelo suporte financeiro;

Ao professor Afonso Avelino Dantas Neto pela atenção e por estar sempre disposto a tirar dúvidas;

A Eduardo Luiz Andrade de Paula Lopes da D´Altomare Química Ltda pelo apoio técnico e doação dos Silanos;

A Antonio Marcos de Medeiros pela colaboração e discussões ao longo de todo o trabalho;

A José Carlos Calado Sales Júnior, pelo companheirismo e discussões ao longo de toda minha vida acadêmica;

A José Lucio, Marco Túlio e Robson Silva, pela ajuda na realização dos testes de desgaste.

A Rudson de Souza Lima, pela ajuda nas medições de densidade;

Aos amigos que fazem parte do grupo LEM/UFRN, por incentivarem e apoiarem para o desenvolvimento deste trabalho;

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para que este objetivo fosse alcançado.

# Sumário

INTRODUÇÃO	12
1.1. Considerações Iniciais	13
CONCEITOS FUNDAMENTAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1. Corrosão	18
2.1.1. Tipos de Corrosão	19
2.1.2. Técnicas Anti-corrosivas	19
2.2. Comportamento Viscoelástico de Materiais	22
2.3. Propriedades Tribológicas de Materiais	25
2.3.1. Desgaste de Materiais	26
2.4. Compósitos	29
2.4.1. Fases constituintes	31
2.4.2. Mecanismos de aderência e agentes de acoplamento	33
2.5. Nanocompósitos	37
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	46
3.1. Materiais	47
3.1.1. Polímero	47
3.1.2. Nanopartículas	47
3.1.3. Agentes de Acoplamento	48
3.1.4. Desmoldante Líquido	48
3.1.5. Equipamentos	48
3.2. Tratamento das Nanopartículas	54
3.3. Processamento dos Nanocompósitos	55
3.4. Análise de Microscopia Eletrônica	58
3.5. Análise Termogravimétrica	58
3.6. Análise Dinâmico-Mecânica	59
3.7. Análise de Desgaste	60
RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1. Análise de Microscopia Eletrônica	62
4.1.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	62
4.1.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	67
4.2. Análise Termogravimétrica	72

4.3. Análise Dinâmico-Mecânica	. 74
4.3.1. Módulo de armazenamento	. 74
4.3.2. Temperatura de transição vítrea	. 78
4.4. Análise de Desgaste	. 82
CONCLUSÕES	. 85
5.1. Conclusões	. 86
TRABALHOS FUTUROS	. 87
BIBLIOGRAFIA	. 89

# Lista de Figuras

Figura 1: Comportamento de material viscoelástico submetido à uma solicitação
senoidal
Figura 2: Representação esquemática dos possíveis modos de movimentos moleculares
em relaxação secundária em polímeros vítreos: (A) pequenos movimentos da cadeia
principal, (B) movimentos rotacionais de grupos laterais e (C) movimentos localizados
internos de uma das unidades que faz parte de um grupo lateral ligado à cadeia
principal
Figura 3: Geometrias empregadas nos testes de desgaste
Figura 4: Ilustração da superfície de contato entre o polímero e o substrato
Figura 5: Analogia das propriedades viscoelásticas atuando na superfície de contato 29
Figura 6: Classificação dos compósitos
Figura 7: Estrutura química de uma resina epóxi diglicidil éter do bisfenol A
Figura 8: Representação esquemática das estruturas básicas dos silicatos: (a) Formas de
ligação de tetraedro de SiO4; (b) Padrões de ligação química correspondente; (c)
Formulas moleculáres
Figura 9: Esquema da interação do agente de acoplamento com as nanopartículas e o
polímero
Figura 10: Estrutura multimolecular na superfície do substrato
Figura 11: Mecanismo de ligação da rede de inter-penetração
Figura 12: Equipamentos usados para o processamento de nanocompósito GE/epóxi: a)
mistura direta com placa aquecida, b) mistura por ultrasom e c) mistura por
cisalhamento (moinho de três rolos)
Figura 13: Fluxograma das técnicas utilizadas
Figura 14: Micrografias das seções transversais dos nanocompósitos GE/epóxi com 1%
em massa de GE: a) mistura direta; b) mistura por ultra-som; c) mistura por
cisalhamento; d) combinação dos métodos
Figura 15: MEV da superfície de fratura dos nanocompósitos GE/epóxi: a) mistura por
ultra-som, b) mistura por cisalhamento e c) mistura mecânica
Figura 16: Efeito do tempo de mistura em ultrasom no módulo de elasticidade e
resistência a tração do nanocompósito com 1% em massa de GE

Figura 17: Efeito da desgaseificação na resistência a tração de nanocompósitos com 3%
em massa de argila
Figura 18: Imagens de MET dos nanocompósitos em baixa magnitude: a) 1% em massa,
b) 5% em massa e c) 10% em massa
Figura 19: Imagem de MET de nanocompósito de epóxi com 2% em massa de argila. 43
Figura 20: Moinho de alta energia
Figura 21: MET dos nanocompósitos epóxi/SiO2 com fração de massa de 2% 44
Figura 22: Estrutura química do silano tipo I
Figura 23: Estrutura química do silano tipo II
Figura 24: Frasco utilizado no processo de mistura
Figura 25: Molde metálico para corpos-de-prova de ensaios dinâmico-mecânicos 50
Figura 26: Molde metálico para corpos-de-prova de testes de desgaste 50
Figura 27: Microscópio Eletrônico de Varredura
Figura 28: Microscópio Eletrônico de Transmissão
Figura 29: Analisador dinâmico-mecânico
Figura 30: Máquina de ensaio de desgaste 54
Figura 31: Aglomerado de nanopartículas após tratamento com silano
Figura 32: Fluxograma do processo de produção do nanocompósito
Figura 33: Ciclo de cura do polímero
Figura 34: Microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos com nanopartículas
sem tratamento: a) com fração de massa de 2%, b) com fração de massa de 4% e c) com
fração de 8%
Figura 35: Microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos com nanopartículas
tratadas com silano tipo I: a) com fração de massa de 2%, b) com fração de massa de
4% e c) com fração de massa 8%65
Figura 36: Microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos com nanopartículas
tratadas com silano tipo II: a) com fração de massa de 2%, b) com fração de massa de
4% e c) com fração de massa 8%
Figura 37: Microanálise química por energia dispersiva: a) região sem concentração de
nanopartículas e b) região com concentração de nanopartículas
Figura 38: Microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos com
nanopartículas sem tratamento: a) com fração de massa de 2%, b) com fração de massa
de 4% e c) com fração de 8%

Figura 39: Microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos com
nanopartículas tratadas com silano tipo I: a) com fração de massa de 2%, b) com fração
de massa de 4% e c) com fração de 8%70
Figura 40: Microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos com
nanopartículas tratadas com silano tipo II: a) com fração de massa de 2%, b) com fração
de massa de 4% e c) com fração de 8%71
Figura 41: Análise de TG dos nanocompósitos com nanopartículas sem tratamento 72
Figura 42: Análise de TG dos nanocompósitos com nanopartículas com tratamento tipo I.73
Figura 43: Análise de TG dos nanocompósitos com nanopartículas com tratamento tipo
П73
Figura 44: Curvas do módulo de armazenamento dos nanocompósitos com
nanopartículas sem tratamento
Figura 45: Curvas do módulo de armazenamento dos nanocompósitos com
nanopartículas com tratamento tipo I
Figura 46: Curvas do módulo de armazenamento dos nanocompósitos com
nanopartículas com tratamento tipo II
Figura 47: Resultados estatísticos dos módulos de armazenamento dos nanocompósitos 77
Figura 48: Curvas de tan delta dos nanocompósitos com nanopartículas sem tratamento 79
Figura 49: Curvas de tan delta dos nanocompósitos com nanopartículas com tratamento
tipo I
Figura 50: Curvas de tan delta dos nanocompósitos com nanopartículas com tratamento
tipo II 80
Figura 51: Resultados estatísticos das Tg dos nanocompósitos
Figura 52: Taxa de desgaste e o coeficiente de atrito dos nanocompósitos
Figura 53: Coeficiente de atrito vs tempo para epóxi
Figura 54: Coeficiente de atrito vs tempo de nanocompósito com partículas não
silanizadas
Figura 55: Coeficiente de atrito vs tempo de nanocompósito com partículas silanizadas. 84

# Lista de Tabelas

Tabela	1:	Representação	da	fórmula	de	alguns	silanos	de	acordo	com	0	grupo
organofuncional												
Tabela 2: Massa de silano para concentração de nanopartículas										54		

#### Resumo

A utilização de polímero como revestimento é algo promissor para redução de corrosão interna de dutos de aço carbono utilizados no transporte de petróleo e gás natural na indústria petrolífera. No entanto, os revestimentos poliméricos convencionais apresentam propriedades limitadas, que muitas vezes não podem satisfazer os requisitos necessários, particularmente em relação à temperatura empregada e ao desgaste. Nanocompósitos poliméricos são conhecidos por apresentarem propriedades superiores e, portanto, apresentam potencial para este tipo de aplicação. Porém, o grau de reforço de uma propriedade particular é fortemente dependente dos materiais utilizados no sistema matriz/nanopartículas, da ligação interfacial e, também, do estado de dispersão das nanopartículas na matriz polimérica. O objetivo do presente trabalho é desenvolver e caracterizar nanocompósitos poliméricos para utilização como revestimento de dutos metálicos da indústria do petróleo. Nanocompósitos Epóxi/SiO<sub>2</sub> com 2, 4 e 8% em massa de nanopartículas foram processados usando um moinho de alta energia. Modificações nas superfícies das nanopartículas de SiO<sub>2</sub> foram realizadas com dois tipos diferentes de silano e seus efeitos sobre as propriedades dos materiais foram investigados. O estado de dispersão do material processado foi estudado usando micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão (MEV e MET). Foram realizadas análises termogravimétricas (TG) para verificar a estabilidade térmica dos nanocompósitos. Além disso, foram realizadas análises dinâmico-mecânicas (DMA) para estudar os efeitos das nanopartículas e dos tratamentos com silano nas propriedades viscoelásticas e na temperatura de transição vítrea (Tg). Por fim, testes de desgaste do tipo esfera-disco foram realizados para determinar os efeitos da adição de nanopartículas e dos diferentes tipos de tratamento de silanização estudados. De acordo com os resultados, a adição nanopartículas de SiO<sub>2</sub> tratadas com silano aumentou a temperatura de início de degradação do polímero, o módulo de armazenamento e a Tg da resina epóxi, além de ter proporcionado uma menor taxa de desgaste. Isto confirma que a interação entre as nanopartículas e as cadeias poliméricas desempenha um papel crítico sobre as propriedades dos nanocompósitos.

Palavras-Chaves: Nanocompósito; Revestimento; Propriedades Térmicas; Propriedades Mecânicas; Desgaste.

#### Abstract

The use of polymer based coatings is a promising approach to reduce the corrosion problem in carbon steel pipes used for the transport of oil and gas in the oil industry. However, conventional polymer coatings offer limited properties, which often cannot meet design requirements for this type of application, particularly in regard to use temperature and wear resistance. Polymer nanocomposites are known to exhibit superior properties and, therefore, offer great potential for this type of application. Nevertheless, the degree of enhancement of a particular property is greatly dependent upon the matrix/nanoparticle material system used, the matrix/nanoparticle interfacial bonding and also the state of dispersion of the nanoparticle in the polymer matrix. The objective of the present research is to develop and characterize polymer based nanocomposites to be used as coatings in metallic pipelines for the transportation of oil and natural gas. Epoxy/SiO<sub>2</sub> nanocomposites with nanoparticle contents of 2, 4, and 8 wt % were processed using a high-energy mill. Modifications of the SiO<sub>2</sub> nanoparticles' surfaces with two different silane agents were carried out and their effect on the material properties were investigated. The state of dispersion of the materials processed was studied using Scanning and Transmission Electron Microscopy (SEM and TEM) micrographs. Thermogravimetric analysis (TG) were also conducted to determine the thermal stability of the nanocomposites. In addition, the processed nanocomposites were characterized by dynamic mechanical analysis (DMA) to investigate the effect of nanoparticles content and silane treatment on the viscoelastic properties and on the glass transition temperature. Finally, wear tests of the pin-on-disc type were carried out to determine the effects of the nanoparticles and the silane treatments studied. According to the results, the addition of SiO<sub>2</sub> nanoparticles treated with silane increased the thermal stability, the storage modulus and Tg of the epoxy resin and decreased wear rate. This confirms that the interaction between the nanoparticles and the polymer chains plays a critical role on the properties of the nanocomposites.

**Keywords:** Nanocomposite; Coating; Thermal Properties; Mechanical Properties; Wear.

INTRODUÇÃO

## **1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS**

O registro da participação do petróleo na vida do homem remonta a tempos bíblicos. Na antiga Babilônia, os tijolos eram assentados com asfalto e o betume era largamente utilizado pelos fenícios na calafetagem de embarcações. Os egípcios o usaram na pavimentação de estradas, para embalsamar os mortos e na construção de pirâmides, enquanto gregos e romanos dele lançaram mão para fins bélicos. No Novo Mundo, o petróleo era conhecido pelos índios pré-colombianos, que o utilizavam para decorar e impermeabilizar seus potes cerâmicos. Os Incas, os Maias e outras civilizações antigas também estavam familiarizados com o petróleo e dele se aproveitavam para diversos fins [THOMAS, 2001].

O processo sustentado de desenvolvimento de pesquisas com crescente afirmação do produto na sociedade moderna data de 1859, quando foi iniciada a exploração comercial nos Estados Unidos, logo após a célebre descoberta do Cel. Drake, em Tittusville, Pensilvânia, de um poço com apenas 21 metros de profundidade, perfurado com um sistema de percussão movido a vapor, e que produziu 2 m<sup>3</sup>/dia de óleo [THOMAS, 2001].

No Brasil, a história do petróleo começa em 1858, quando o Marquês de Olinda assina o Decreto N° 2.266 concedendo a José Barros Pimentel o direito de extrair mineral betuminoso<sup>1</sup> para fabricação de querosene, em terrenos situados às margens do Rio Marau, na então província da Bahia. No entanto, o primeiro poço brasileiro com o objetivo de encontrar petróleo foi perfurado somente em 1897, no município de Befete, no Estado de São Paulo. Esse poço atingiu a profundidade de 488 metros e produziu 0,5 m<sup>3</sup> de óleo. Em 1938, já sob a jurisdição do recém-criado Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), descobre-se petróleo nos territórios Baianos. Até o final de 1939, aproximadamente 80 poços tinham sido perfurados. Entretanto, somente em 1941 o primeiro campo comercial foi descoberto em Cadeias, BA [THOMAS, 2001].

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Denomina-se 'mineral betominoso' aquele mineral que esta impregnado com um agente aglutinante ativo predominante chamado de betume (sinônimos: asfalto, piche e cimento asfáltico do petróleo). O betume é composto por uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos, parafínicos e aromáticos, compostos heterocíclicos e compostos contendo carbono, nitrogênio e oxigênio através de ligações covalentes [ARAÚJO, 2007].

Hoje, o setor petrolífero é responsável pelo fortalecimento da economia de muitos países como, por exemplo, a Venezuela, o Equador, a Arábia Saudita, membros da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP)<sup>2</sup> e em outros países o petróleo é a base de sustentação para o crescimento econômico como, por exemplo, os Estados Unidos, o Japão, a Alemanha e o Brasil. Portanto, estudos relacionados a exploração, transporte e distribuição do petróleo e seus derivados são de grande importância para aumentar a lucratividade e diminuir o desperdício [ALMEIDA; RIGOLIN, 2002].

Com relação aos desperdícios, dados levantados por associações, como a ABRAMAN (Associação Brasileira de Manutenção) e a ABRACO (Associação Brasileira de Corrosão), apontam que o Brasil perde aproximadamente 3,5% do PIB anual em gastos com manutenção, devido aos efeitos da corrosão [ABRAMAN e ABRACO *apud* M. HANSI, 2008]. Na indústria do petróleo e gás natural, os gastos com manutenção relacionados à corrosão são ainda maiores. Neste caso, os dutos<sup>3</sup> de transporte de petróleo e gás natural destacam-se como componentes onde o problema de corrosão é crítico.

Os dutos sofrem um grande processo corrosivo na sua parte interna que está em contato com o produto transportado. O petróleo quando extraído dos reservatórios carrega sais dissolvidos, como cloretos e sulfatos, e gases dissolvidos, como compostos nitrogenados, compostos oxigenados e compostos sulforados. Além desses, existem sólidos suspensos que provocam erosão nas paredes internas dos dutos, acelerando o processo de corrosão [THOMAS, 2001].

Uma forma de proteção contra corrosão em dutos metálicos é o recobrimento interno do duto com uma película polimérica inerte [Gentil, 2003]. No entanto, outros fatores podem influenciar na vida útil desse revestimento, como temperatura, elementos abrasivos e elementos permeabilizantes. Os materiais utilizados atualmente no

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Criada em 17 de Setembro de 1960 pela Venezuela, com sede em Viena, na Áustria. Os países membos da OPEP estão entre os maiores produtores e exportadores. A organização tem agora 13 países membros (Angola, Argélia, Líbia, Nigéria, Venezuela, Equador, Indonésia, Arábia Saudita, Emirados Árabes Unidos Irã, Iraque, Kuwait e Qatar)

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Denomina-se 'dutos' aquelas tubulações destinadas ao transporte e que apresentam diâmetro interno maior ou igual a 6"(15,24 cm).

revestimento interno de dutos não possuem as características necessárias para que suportem, por um longo período, as adversidades causadas pelos fluidos transportados. Portanto, o desenvolvimento de novos métodos e materiais que possam impedir ou pelo menos diminuir o problema da corrosão interna nos dutos é de grande interesse.

Materiais compósitos podem ser desenvolvidos para oferecerem propriedades de acordo com as necessidades de projeto e, portanto, apresentam grande potencial para este tipo de aplicação. Novas conquistas tecnológicas, como a nanotecnologia, acrescentam ainda mais recursos ao campo dos compósitos, possibilitando atualmente aplicações relevantes nas áreas aeronáutica, aeroespacial, petroquímica, naval, bioengenharia, automobilísticas e construção civil e entre outras. A combinação de nanopartículas com polímeros está sendo muito estudada para vários tipos de aplicações [KALAITZIDOU; FUKUSHIMA; DRZAL, 2007; MELO, ALMEIDA, PASKOCIMAS, 2007].

Ao longo da última década, os nanocompósitos poliméricos têm atraído grande interesse tanto no meio acadêmico como no industrial devido ao potencial de aumento significativo de propriedades obtido com pequenas quantidades de nanopartículas adicionadas a matriz polimérica. Este efeito se deve principalmente a elevada área superficial específica das nanopartículas, se comparadas aos aditivos convencionais com dimensões micrométricas e macrométricas. Além dos ganhos em propriedades mecânicas, como resistência mecânica e módulo de elasticidade, outras vantagens dos nanocompósitos são evidenciadas em aplicações que demandam melhores propriedades como barreiras de permeação, retardantes de chama, resistência ao desgaste, aplicações ópticas, elétricas e magnéticas [MAI; YU, 2006].

O objetivo principal deste trabalho é estudar os efeitos da adição de partículas nanométricas de sílica nas propriedades mecânicas de uma resina epóxi, visando o desenvolvimento de nanocompósitos de matriz polimérica para aplicação em revestimento interno de dutos para o transporte de petróleo. Para isso, foram definidas como metas principais o aperfeiçoamento de uma técnica de processamento de nanocompósitos de matriz polimérica utilizando moinho de alta energia; o estudo dos efeitos da fração volumétrica e do tratamento superficial de nanopartículas de sílica nas propriedades viscoelásticas (módulo de armazenamento e módulo de perda), na temperatura de transição vítrea , temperatura inicial de degradação e na resistência ao

desgaste de resinas poliméricas; e, por fim, relacionar as propriedades investigadas com a microestrutura dos materiais processados.

O trabalho está dividido em cinco capítulos, incluindo a presente introdução. O próximo capítulo consta da apresentação de alguns conceitos fundamentais ao entendimento do trabalho realizado além da revisão de trabalhos publicados na literatura. No capítulo 3, denominado Procedimento Experimental, são apresentados os materiais, equipamentos e procedimentos utilizados no desenvolvimento dos experimentos. O capítulo 4 foi dedicado à exposição e discussão dos resultados obtidos. Por fim, as principais conclusões da pesquisa estão apresentadas no capítulo 5.

# CONCEITOS FUNDAMENTAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados alguns conceitos fundamentais na área objeto do presente trabalho, indispensáveis para o entendimento da pesquisa. O capítulo inclui também publicações referentes aos processos de preparação de nanocompósitos e aspectos relativos à ligação interfacial entre as cargas nanométricas e a matriz polimérica. Além disso, são apresentados conceitos relacionados às propriedades viscoelásticas e propriedades de resistência ao desgaste dos materiais.

## 2.1. CORROSÃO

O avanço tecnológico possibilitou o desenvolvimento de um grande número de materiais metálicos a serem utilizados na indústria, seja na construção de maquinário como no armazenamento e transporte de fluidos. A interação de alguns materiais metálicos com o ambiente onde estão sendo utilizados pode provocar corrosão, comprometendo assim a utilidade do material como resultado da deterioração das suas propriedades mecânicas (por exemplo, ductilidade e resistência), de outras propriedades físicas e/ou da sua aparência [LI et al, 2009].

Corrosão pode ser definida como sendo a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos [GENTIL,2003; SMITH, 1996]. Alguns autores admitem que a corrosão possa também ser considerada para outros tipos de materiais não-metálicos (cerâmicas e polímeros), desde que a deterioração ocorra devido à ação do meio ambiente [CALLISTER JR,2002].

Portanto, existem vários tipos de corrosão, as quais são freqüentes e ocorrem nas mais variadas atividades, gerando perdas econômicas por ocasionar custos de substituição de peças ou equipamentos, manutenção dos processos de proteção, além de provocar paralisações acidentais, perda de produto (por vazamento ou contaminação) e perda na eficiência.

#### 2.1.1. Tipos de Corrosão

Os tipos de corrosão são geralmente classificados de acordo com a maneira com que ela se manifesta. Considerando a aparência ou forma de ataque e as diferentes causas de corrosão e seus mecanismos, as corrosões podem ser classificadas de acordo com [GENTIL,2003]:

- A morfologia uniforme, por placas, alveolar, puntiforme ou por pite, intergranular (ou intercristalina), intragranular (ou transgranular ou transcristalina), filiforme, por esfoliação, grafítica, dezincificação, em torno de cordão de solda e empolamento pelo hidrogênio;
- As causas ou mecanismos por aeração diferencial, eletrolíticas ou por correntes de fuga, galvânica, associadas a solicitações mecânicas (corrosão sob tensão fraturante), em torno de cordão de solda, seletiva (grafítica e dezincificação), empolamento ou fragilização pelo hidrogênio;
- Os fatores mecânicos sob tensão, sob fadiga, por atrito, associada à erosão;
- O meio corrosivo atmosférica, pelo solo, induzida por microrganismo, pela água do mar, por sais fundidos, dentre outros;
- A localização do ataque por pite, uniforme, intergranular, transgranular, dentre outros.

### 2.1.2. Técnicas Anti-corrosivas

O estudo da corrosão permitiu observar o modo como cada mecanismo pode afetar certos materiais e como o processo de degradação se desenvolve. Por conseqüência, os pré-requisitos para o controle efetivo dessas reações também foram e estão sendo estudados. Considerando as variáveis dependentes do material, da forma de emprego e do meio corrosivo é possível indicar o método anticorrosivo mais adequado para determinado meio [ARMELIN et al, 2008]. Os principais métodos anticorrosivos utilizados atualmente são classificados em [GENTIL,2003]: Métodos baseados na modificação do processo:

- Projeto da estrutura;
- Condições da superfície;
- Pela aplicação de proteção catódica ou anódica.

Métodos baseados na modificação do meio corrosivo:

- Desaeração da água ou solução neutra;
- Purificação ou diminuição da umidade do ar;
- Adição de inibidores de corrosão.

Métodos baseados na modificação do metal:

- Aumento da pureza;
- Adição de elementos;
- Tratamento térmico.

Métodos baseados nos revestimentos protetores:

- Revestimentos com produtos da reação tratamento químico ou eletroquímico da superfície metálica;
- Revestimentos orgânicos como tintas, resinas, ou polímeros;
- Revestimentos inorgânicos como esmaltes, cimentos;
- Revestimentos metálicos;
- Protetores temporários.

Em todos esses métodos utilizados para controlar a corrosão, o fator econômico é primordial. Assim, devem-se levar em consideração os gastos relacionados com a deterioração do equipamento, bem como os prejuízos resultantes dessas degradações, como, por exemplo, paradas de unidades, perda de eficiência, perda de produto e contaminações. A avaria de um duto condutor de petróleo pode ocasionar a parada de uma unidade em operação, ocasionando prejuízos elevados. No entanto se esse tubo puder ser protegido por algum método anticorrosivo, permitirá um maior tempo de utilização com conseqüentes vantagens econômicas.

Um dos métodos de proteção com potencial para redução dos problemas de corrosão é através de revestimentos poliméricos. Nos últimos anos, o desenvolvimento tecnológico no setor de revestimento vem crescendo, não só no que diz respeito a novos tipos de resinas, mas principalmente no estudo de novas cargas (aditivos e pigmentos) [ALLIE; THORN; AGLAN, 2008; GENTIL, 2003]. Os revestimentos poliméricos possuem em sua constituição um veículo fixo que é o constituinte ligante ou aglomerante das partículas e o responsável direto pela continuidade e formação da película, sendo composto por um ou mais tipos de resinas. Os aditivos são compostos empregados em pequenas concentrações com o objetivo de conferir aos revestimentos determinadas características que sem eles seriam inexistentes. Exemplos de aditivos são os secantes, plastificantes e os antiespumantes. Os pigmentos são partículas sólidas, finamente divididas e insolúveis no veículo fixo, utilizadas para se obter propriedades como proteção anticorrosiva, cor, opacidade, impermeabilidade e melhoria das características mecânicas e físicas da película [SMITH, 1996]. No entanto, esses elementos tendem a aumentar a viscosidade da resina, dificultando o processo de fabricação [HANEMANN, 2008].

No presente trabalho, um revestimento polimérico com adição de nanopartículas inorgânicas foi desenvolvido e caracterizado para proteção contra corrosão interna de dutos para o transporte de petróleo. Nas seções a seguir, são apresentadas informações relacionadas com o comportamento viscoelástico de materiais, característico dos polímeros, e também sobre propriedades tribológicas de materiais, fundamentais para a caracterização dos materiais desenvolvidos. Depois, é apresentada uma revisão da literatura relacionada com o tema de nanocompósitos poliméricos.

## 2.2. COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO DE MATERIAIS

Os materiais poliméricos exibem comportamento mecânico que combina respostas elásticas e viscosas simultaneamente e, por isso, são denominados viscoelásticos [AKCELRUD, 2007]. Na região viscoelástica linear, verifica-se uma reprodutibilidade do módulo que é geralmente observada apenas quando a deformação é suficientemente pequena [MENARD, 1999; BRETAS; D'AVILA, 2000; COSTI, 2006] de modo que as moléculas do polímero sejam "perturbadas" de maneira reversível [TABOADA; CARVALHO; SOBRAL, 2008].

Uma amostra de material viscoelástico submetida a uma tensão senoidal terá como resposta uma deformação também senoidal, porém defasada. Então,

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot sen(\omega t) \tag{01}$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot sen(\omega t + \delta) \tag{02}$$

Onde  $\sigma$  é a tensão em função do tempo t,  $\sigma_0$  é a tensão máxima,  $\varepsilon$  é a deformação em função do tempo t,  $\varepsilon_0$  é a deformação máxima,  $\omega$  é a freqüência, t é o tempo e  $\delta$  é o ângulo de fase (Figura 1).



Figura 1: Comportamento de material viscoelástico submetido à uma solicitação senoidal [MENARD, 1999].

A Equação (02) pode ser reescrita com sendo:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \operatorname{sen}(\omega t) \cdot \cos \delta + \varepsilon_0 \cdot \cos(\omega t) \cdot \operatorname{sen} \delta \tag{03}$$

Para materiais perfeitamente elásticos, a tensão aplicada e a deformação gerada na amostra estão em fase, e o ângulo de fase será zero [MENARD, 1999]. Neste caso, a Equação (03) se reduz a:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot sen(\omega t) \tag{04}$$

Materiais completamente viscosos apresentarão ângulo de defasagem de 90° entre a tensão aplicada e a deformação gerada, e a Equação (03) se reduzirá a:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \cos(\omega t) \tag{05}$$

No caso de materiais viscoelásticos o valor de  $\delta$  estará entre 0 e 90°, descrevendo a relação entre a tensão ou deformação aplicada e a resposta do polímero, pois se trata de um comportamento intermediário ao elástico e ao viscoso [MENARD, 1999; TABOADA; CARVALHO; SOBRAL, 2008; CASSU; FELISBERTI, 2005].

No caso de uma deformação senoidal aplicada a um material viscoelástico, a equação da tensão em função de tempo pode ser escrita como sendo:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot sen(\omega t) \cdot \cos \delta + \sigma_0 \cdot \cos(\omega t) \cdot sen \delta \tag{06}$$

Neste caso, a tensão apresenta duas componentes, sendo que  $\sigma_0 \cos\delta$  é a componente em fase com a deformação e está relacionada com a energia elástica armazenada, e  $\sigma_0 \operatorname{sen}\delta$  é a componente defasada em 90° com a deformação e está relacionada com a energia viscosa dissipada.

A Equação (06) pode ser escrita em função do módulo de armazenamento (E´) e do módulo de perda (E´´):

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 \cdot E' \cdot sen(\omega t) + \varepsilon_0 \cdot E'' \cdot \cos(\omega t) \tag{07}$$

Onde:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \tag{08}$$

$$E^{\prime\prime} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \operatorname{sen} \delta \tag{09}$$

Assim, o módulo complexo é expresso em termo de suas componentes (Equação 10) [ARRIGHI et al, 2003; YAO et al, 2005].

$$E^* = E' + iE'' \tag{10}$$

O fator de perda, ou *tan*  $\delta$  é definido pela relação entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento [MENARD, 1999; TABOADA; CARVALHO; SOBRAL, 2008; CASSU; FELISBERTI, 2005; AKCELRUD, 2007; CHRISTENSEN, 2003]:

$$\frac{E''}{E'} = \frac{E^* sen \ \delta}{E^* \cos \ \delta} = tan\delta \tag{11}$$

O *tan*  $\delta$  está relacionado com a capacidade de um material de converter energia mecânica em calor, sendo muito utilizado para caracterização de sistemas poliméricos. Sólidos que possuem apenas a componente elástica apresentam *tan*  $\delta$  igual a zero. Exemplos de materiais que apresentam praticamente apenas a componente elástica são os materiais cerâmicos e os metais em temperatura ambiente. Os polímeros, por sua vez, apresentam valores de  $\delta$  da ordem de alguns graus em certas faixas de temperatura.

Os módulos de armazenamento e de perda estão relacionados com pequenos movimentos atômicos da cadeia principal do polímero ou ao movimento de longos segmentos da cadeia principal, como ocorre na transição vítrea ou a relaxações de segmentos laterais resultantes, por exemplo, em torno das ligações químicas (Figura 2) [MENARD, 1999; TABOADA; CARVALHO; SOBRAL, 2008; CASSU; FELISBERTI, 2005; AKCELRUD, 2007].



Figura 2: Representação esquemática dos possíveis modos de movimentos moleculares em relaxação secundária em polímeros vítreos: (A) pequenos movimentos da cadeia principal, (B) movimentos rotacionais de grupos laterais e (C) movimentos localizados internos de uma das unidades que faz parte de um grupo lateral ligado à cadeia principal [CASSU, FELISBERTI, 2005].

## 2.3. PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS DE MATERIAIS

Tribologia foi definida pela primeira vez como sendo "A ciência e tecnologia da interação entre superfícies com movimento relativo e dos assuntos e práticas relacionadas ao atrito, desgaste e lubrificação", na Inglaterra, por H. P. Jost em 1966 [LEAL; STOETERAU, 2004]. A invenção da roda ilustra bem a preocupação do homem em reduzir o atrito nos movimentos de rotação e por conseqüência de translação. Outro exemplo do estudo da tribologia data o Século 15, quando Leonardo da Vinci (1452-1519) constatou que a força de atrito é proporcional a carga e independente da área normal de contato [HUTCHINGS, 1992; STACHOWIAK; BATCHELOR, 2000].

Assim, com base em simples experiências com sólidos, Leonardo da Vinci chegou a enunciar os seguintes postulados [CARILHO, 2007]:

- O atrito provocado pelo mesmo peso terá a mesma resistência no inicio do movimento, embora as áreas ou comprimento de contacto sejam diferentes;
- O atrito provoca o dobro do esforço se o peso for dobrado;
- O atrito depende da natureza dos materiais em contacto.

Embora Leonardo da Vinci tenha aprofundado o conhecimento referente ao fenômeno (global) do atrito, não chegou a apresentar nenhuma lei matemática que descrevesse o seu comportamento, feito este apenas alcançado por Coulomb.

A aproximação clássica da força de atrito conhecida como o Atrito de Coulomb (1875), baseada nos trabalhos anteriormente desenvolvidos por Leonardo da Vinci e Guillaume Amontons (1663-1705), diz que, para baixas cargas o coeficiente de atrito é independente da carga e da área de contacto aparente. Esta aproximação exprime-se na forma:

$$F = \mu N \tag{12}$$

Onde: F é a força de atrito,  $\mu$  é um coeficiente de proporcionalidade denominado coeficiente de atrito estático e N é a força normal ao peso (ou carregamento).

#### 2.3.1. Desgaste de Materiais

Desgaste pode ser definido como sendo a perda progressiva de matéria da superfície de um corpo sólido devido ao contato e movimento relativo com outro corpo sólido. No processo de desgaste, diferentes mecanismos podem ocorrer de forma independente ou combinada. Os mecanismos de desgaste são geralmente classificados em quatro grandes sub-categorias [HUTCHINGS, 1992; STOETERAU, 2004; LEAL; STOLARSKI, 2000; STACHOWIAK; BATCHELOR, 2000]:

- <u>Desgaste por adesão</u>: formação e quebra das ligações interfaciais adesivas;
- <u>Desgaste por abrasão</u>: remoção do material devido ranhura;
- <u>Desgaste por fadiga superficial</u>: fadiga e formação de trincas devido a ciclos de tensões;
- <u>Desgaste por corrosão</u>: interação química entre os elementos que resulta em reação química;
- <u>Desgaste por erosão</u>: casado pelo impacto de partículas de um sólido contra a superfície de um objeto.

Alguns especialistas consideram, ainda, o desgaste devido ao *fretting*<sup>4</sup>, ao impacto, a oxidação e a cavitação [PLINNINGER; SPAUN; THURO, 2002; ASM International, 1992]. Cada um desses mecanismos de desgaste ocorre através de um processo físico diferente, embora o surgimento desses aconteça devido a uma mudança de um modo de desgaste para outro durante as diferentes épocas da vida do material ou a ação simultânea de dois ou mais diferentes modos de desgaste.

A complexidade do processo de desgaste pode ser compreendida pelo reconhecimento da quantidade de variáveis envolvidas, incluindo dureza, tenacidade, ductilidade, módulo de elasticidade, tensão de escoamento, propriedades relativas à fadiga, estrutura e composição das superfícies em contato, bem como, geometria, pressão de contato, temperatura, estado de tensões, distribuição de tensões, coeficiente de atrito, distância de escorregamento, velocidade relativa, acabamento superficial, lubrificantes, contaminantes e atmosfera do ambiente na interface sob desgaste. Para um par tribológico esfera-disco, por exemplo, a taxa de desgaste do material (mm<sup>3</sup>/N.m.h) foi definida como (Equação 13) [DAVIM; CARDOSO, 2008; JIANG et al, 2008; WETZEL; HAUPERT; ZHANG, 2003]:

$$w_s = \frac{\Delta m}{\rho.v.t.F_N} \tag{13}$$

Onde:  $\Delta m$  é a massa perdida (g),  $\rho$  é a densidade volumétrica (g/cm<sup>3</sup>),  $\nu$  é a distância percorrida (m), t é o tempo (h) e F<sub>N</sub> é a força normal (N).

Embora o processo de desgaste seja complexo, nos últimos anos observou-se um progresso considerável no desenvolvimento de relações empíricas quantitativas para as várias subcategorias de desgaste, sob determinadas condições de operação. Entretanto, muitos experimentos deverão ainda ser realizados até que essas relações possam ser validadas.

Vários métodos de ensaios foram desenvolvidos ao longo dos anos para investigações de mecanismos de desgaste e simulação das aplicações dos materiais para

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Não tendo tradução, o *Fretting* trata-se de um processo especial de dano que ocorre no contato entre superfícies de dois materiais sob carregamento e sujeitos a rápidos movimentos por vibração ou outro carregamento externo, causando microdeslizamento na área de contato com consequência iniciação e propagação de trinca na região de contato [BARNABÉ FILHO, 2003].

a determinação da taxa de desgaste e coeficiente de atrito. Na Figura 3 são demonstrados os arranjos geométricos geralmente empregados nos testes. Os arranjos de testes podem ser divididos em duas categorias: aquelas em que os sistemas de deslizamento são dispostos simetricamente, como no caso representado na Figura 3-a (deslizamento disco contra disco) e a Figura 3-b (deslizamento disco contra disco na face) e aquelas com arranjos não conformes, como é o caso da Figura 3-c (deslizamento pino contra disco na face), Figura 3-d (deslizamento pino contra disco), Figura 3-e (deslizamento plano contra disco) e Figura 3-f (deslizamento pino contra plano) [HUTCHINGS, 1992].



Figura 3: Geometrias empregadas nos testes de desgaste.

Normalmente esses pares tribológicos são formados de modo que cada elemento seja fabricado de um material diferente. Portanto, cada sistema terá suas características tribológicas. No entanto, existem casos em que o material com maior dureza fica coberto pelas partículas do material de menor dureza, de modo que o sistema de deslizamento se transforma no material mais mole deslizando sobre si mesmo [STOETERAU, 2004]. Esse tipo de evento acontece, principalmente, com os polímeros que formam um filme sobre a superfície do outro par tribológico [DAVIM; CARDOSO, 2008; DASARI; YU; MAI, 2009].

Outro evento que acontece muito, em geral com todos os materiais, é o chamado *stick-slip*, que é a oscilação entre o regime estático e cinético do atrito. Esse fenômeno ocorre quando a velocidade de deslizamento não se mantém próxima à velocidade média de deslizante. Ou seja, a velocidade de deslizamento varia continuamente entre períodos quase estacionários e momentos de alta velocidade. *Stick-slip* depende da variação do coeficiente de atrito em baixas velocidades de deslizamento e das características vibracionais do sistema. Em muitos casos, a supressão do *stick-slip* pode ser tão importante como a redução global do coeficiente de atrito, devido à natureza destrutiva da vibração causada [CEPON; BOLTEZAR, 2009; DELER et al, 2009; KALÁCSKA et al, 2009].

Para o caso dos polímeros, ainda existem as componentes viscoelásticas, que dependendo da velocidade de deslizamento entre as superfícies faz alterar o coeficiente de atrito (Figura 4). A ilustração na Figura 5 demonstra a atuação do modelo de Voigt-Kelvin atuando na interface do polímero e da contraface [STACHOWIAK; BATCHELOR, 2000].



Figura 4: Ilustração da superfície de contato entre o polímero e o substrato [STACHOWIAK; BATCHELOR, 2000].



Figura 5: Analogia das propriedades viscoelásticas atuando na superfície de contato [STACHOWIAK; BATCHELOR, 2000].

## 2.4. COMPÓSITOS

Muitas das nossas tecnologias modernas exigem materiais com combinações de propriedades que não podem ser atendidas pelas ligas metálicas, cerâmicas e materiais poliméricos convencionais isoladamente. Isso é especialmente verdadeiro para os materiais necessários para aplicações aeroespacial, subaquáticas e de transporte [CALLISTER JR, 2002]. Na indústria do petróleo uma das limitações de dutos de transporte fabricados com aço carbono é o problema da corrosão. Neste caso, os dutos podem ser substituídos por tubos de material compósito (polímero + reforço cerâmico). Outra solução é a aplicação de revestimento interno de base polimérica que ofereça proteção contra corrosão ao duto.

A característica básica dos compósitos é combinar pelo menos duas fases distintas denominadas matriz e fase dispersa. Desta forma, os compósitos possuem composição multifásica, onde as fases estão separadas por uma interface e têm por finalidade a obtenção de propriedades específicas de acordo com as necessidades de aplicação [MENDONÇA,2005; ALMEIDA, 2007]. Inúmeros tipos de compósitos são conhecidos por apresentarem altos índices de resistência e rigidez por unidade de peso, elevado amortecimento estrutural, resistência a corrosão em ambientes agressivos aos metais e boa tenacidade à fratura [LEVY NETO; PARDINI, 2006].

Os compósitos podem ser classificados de acordo com os tipos e arranjos dos reforços existentes, conforme mostra a Figura 6. Outra forma de classificação refere-se à natureza do material utilizado para formar a matriz, que pode ser polímero, cerâmica ou metal.



#### Figura 6: Classificação dos compósitos [Callister Jr., 2002].

Os Compósitos de Matriz Polimérica (CMP) são os compósitos de uso mais amplo. Isto se deve as suas propriedades em temperatura ambiente, facilidade de fabricação, baixo custo e por apresentarem melhor resistência química que os metais. No entanto, esses compósitos apresentam como fatores limitadores de seu uso a menor temperatura de serviço, comparativamente aos metais e cerâmicas, e a degradação por luz ultravioleta [ALMEIDA, 2007].

#### **2.4.1. Fases constituintes**

Dentre os compósitos de matriz polimérica reforçados com partículas, o presente trabalho avaliou compósitos de matriz epóxi com adição de nanopartículas de sílica. A resina epóxi é um polímero termofixo que apresenta ligações do tipo éter (- C-O-C -) em sua cadeia principal. Esta resina é obtida através de reações de policondensação, ou seja, é uma polimerização em etapas, na qual ocorre a condensação de dois grupos funcionais e eliminação de pequena molécula [ODIAN, 1991]. A resina epóxi mais utilizada tem como base o diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA), que possui a estrutura básica apresentada na Figura 7, e é sintetizada a partir de uma reação entre a epicloridrina e o bisfenol-A.



Figura 7: Estrutura química de uma resina epóxi diglicidil éter do bisfenol A.

A resina epóxi tem como principais propriedades, boa aderência a outros materiais, boa resistência química ao meio, boas propriedades mecânicas, é um bom isolante elétrico e possui uma alta temperatura de transição vítrea (Tg) [CHEN et al, 2008; SMITH, 1996]. A resistência à tração de um sistema epóxi curado varia de 40 até 90 MPa, enquanto o módulo elástico varia de 2,5 a 6,0 GPa, com a deformação de ruptura variando na faixa de 1% a 6%. A resistência à compressão se situa na faixa de 100 a 220 MPa [LEVY NETO; PARDINI, 2006]. As aplicações de maior importância das resinas epóxi incluem recobrimento protetivos, adesivos, equipamentos para indústrias químicas, compósitos estruturais e laminados para a indústria aeronáutica.

O dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>), utilizado neste trabalho na forma de nanopartículas, é encontrado na natureza sob as formas polimorfas de quartzo, tridimita e cristobalita. Com a variação de temperatura ocorrem as transformações de fase, recebendo cada uma, a sua denominação específica. O quartzo alfa PE é estável a temperatura ambiente, transformando-se na variedade beta a 573 °C e em tridimita a 870 °C. Na temperatura de 1470 °C ocorre a transformação para cristobalita, até atingir o ponto de fusão a 1713 °C [LUZ; BRAZ, 2000].

Estruturalmente, a sílica consiste de uma rede tridimensional que é gerada quando todos os átomos de oxigênio, localizados nos vértices de cada tetraedro, são compartilhados por tetraedros adjacentes. Dessa forma, o material é eletricamente neutro e todos os átomos possuem estruturas eletrônicas estáveis. Sob essas circunstâncias a razão entre o número de átomos de silício e o de oxigênio é de 1:2, como indicado na fórmula química (SiO<sub>2</sub>) [CALLISTER, 2002]. Na Figura 8, encontrase a representação da estrutura cristalina do quartzo, da cristobalita e da tridimita.



Figura 8: Representação esquemática das estruturas básicas dos silicatos: (a) Formas de ligação de tetraedro de SiO<sub>4</sub>; (b) Padrões de ligação química correspondente; (c) Formulas moleculáres. [BON; SANTOS, 2008].

Comercialmente, a sílica é fonte do elemento silício e é usada em grande quantidade como um constituinte de materiais de construção. A sílica também possui numerosas aplicações especializadas, como cristais piezoelétricos. Na sua forma amorfa é utilizada como dessecante, adsorvente, carga e componente catalisador. Na sua forma vítrea é muito utilizada na indústria de vidro e como componentes óticos. A sílica é um material básico na indústria de vidro, cerâmicas e refratários, e é uma importante matéria-prima na produção de silicatos solúveis, silício e seus derivados como o carbeto de silício e os silicones [BON; SANTOS, 2008]. Diversos precursores inorgânicos de SiO<sub>2</sub> estão disponíveis comercialmente como, por exemplo, o tetraetóxi-silano (TEOS- Si $(OC_2H_5)_4$ ), que por hidrólise controlada origina partículas inorgânicas de SiO<sub>2</sub> de elevada pureza. Os tetra-alcóxi-silanos são freqüentemente usados, pois tendem a formar uma rede tridimensional de sílica altamente ramificada o que, quando utilizados na produção de nanocompósitos, resulta em materiais mais rígidos [ESTEVES; TIMMONS; TRINDADE, 2004; ALMEIDA, 2007].

#### 2.4.2. Mecanismos de aderência e agentes de acoplamento

Os mecanismos de aderência entre as fases constituintes de um compósito são por [RABELLO *apud* SANTOS, 2007]:

- <u>Adsorção e molhamento.</u> O molhamento eficiente da carga pelo polímero remove o ar incluso e cobre as suas protuberâncias. Este mecanismo dependerá das tensões superficiais dos componentes.
- <u>Interdifusão.</u> Ocorre quando há formações de ligações entre matriz/reforço. Para isso, alguns reforços necessitam ser modificados superficialmente por um agente de acoplamento. A resistência da ligação depende do grau de emaranhamento molecular gerado entre o polímero matriz e a superfície do reforço modificado. A porosidade do reforço tem grande influência no ganho de resistência do sistema.
- <u>Atração eletrostática.</u> Ocorre quando duas superfícies possuem cargas elétricas opostas, como nos casos de interações ácido-base e ligações iônicas. Desse modo, a resistência da ligação dependerá da densidade de cargas elétricas.
- <u>Ligação química.</u> É a forma mais eficiente de adesão em compósitos. Ocorre, geralmente, com a aplicação de agentes de acoplamento na superfície da carga, que atuam como ponte entre o polímero e o reforço devido a sua dupla funcionalidade. A resistência mecânica da interface depende do número e o tipo de ligações químicas presentes.
- <u>Adesão mecânica.</u> É o resultado do preenchimento, pelo polímero, dos entalhes da superfície da carga, que apresenta cantos vivos, cavidade e outras

irregularidades. A resistência desta ligação tende a ser baixa, a menos que haja um grande número de ângulo de reentrâncias na superfície da carga.

Entre os mecanismos citados, a adsorção e a ligação química são os mais eficientes. Neste sentido, a falta de afinidade inerente entre um determinado polímero (orgânico) e carga (inorgânico) pode ser superada através da utilização de agentes de acoplamento, que modificam quimicamente a superfície da carga permitindo que os mecanismos de aderência se desenvolvam [LI et al, 2008].

Muitas pesquisas têm sido realizadas a fim de desenvolver e caracterizar agentes de acoplamento para melhorar a aderência entre as fases constituintes de compósitos [LI, 2007; DUPON, 2008]. Os agentes de acoplamento promovem a união química entre as fases ou altera a energia superficial do reforço para permitir um molhamento eficiente. Este último é importante quando se tem polímeros apolares hidrofóbicos com os reforços polares hidrofílicas [SUEGAMA, 2007; ESTEVES; TIMMONS; TRINDADE, 2004; YONG, 2005; LIMA, 2007].

Três tipos principais de tratamento superficial podem ser empregados [LIAW et al *apud* LIMA, 2007]:

- Interação entre o agente de tratamento e a superfície do mineral: quando se deseja apenas a dispersão da carga mineral dentro da matriz do polímero e é usado em compósitos termoplásticos;
- Interação entre o agente de tratamento e a superfície do polímero, quando se deseja a dispersão de agentes de coloração;
- Interação entre agente de tratamento com ambas as superfícies. Usado em compósitos termorrígidos e naqueles que sofrerão algum tipo de cura.

Um exemplo desses tipos de tratamento são os organossilanos ou simplesmente silanos. Os silanos são moléculas bifuncionais, que podem atuar como promotores de adesão ou como co-agentes de reticulação. A principal vantagem decorrente de sua utilização é a promoção da aderência entre materiais orgânicos e inorgânicos. Logo, se tem um conjunto *Polímero + Agente de Acoplamento + Carga Inorgânica*, Figura 9 [DUPON, 2008].


Figura 9: Esquema da interação do agente de acoplamento com as nanopartículas e o polímero [DUPON, 2008].

Os organossilanos são compostos que possuem em sua estrutura grupos orgânicos ligados diretamente ao átomo de silício, apresentando a fórmula geral  $R_nSiX_{(4-n)}$  onde o R representa grupos orgânicos tais como alquila, arilas e vinilas, e X representa grupos funcionais por exemplo Cl, OH, OR', OAr, OCOOCH<sub>3</sub> e NHR' [OLIVEIRA JR., 2002]. Na Tabela 1 são apresentadas as fórmulas químicas de alguns silanos de acordo com o grupo organofuncional.

Grupo Organofuncional	Estrutura Química do Silano
Vinil	CH=CH-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Cloropropril	Cl-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Epóxi	CH2 CHCH2OCH2CH2CH2-Si (OCH3)3
Metacrilato	$CH_{3}$ $CH_{2} = C-COOCH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2} - Si (OCH)_{3}$
Amina Primária	$H_2NCH_2CH_2CH_2-Si(OC_2H)_3$
Diamina	$H_2NCH_2CH_2H_2NCH_2CH_2CH_2-Si(OC_2H)_3$
Mercapto	$H_2SCH_2CH_2CH_2-Si(OC_2H)_3$

 Tabela 1: Representação da fórmula de alguns silanos de acordo com o grupo organofuncional

 [Plueddemann apud OLIVEIRA, 2006 ].

Os silanos contêm três grupos reativos inorgânicos no silício (geralmente metóxi, etóxi ou acetóxi). Esses tem boas ligações com os grupos hidroxila metálicas na maioria dos substratos inorgânicos, especialmente se o substrato contiver silício, alumínio ou um metal pesado em sua estrutura. As moléculas do silano também reagem entre si formando uma estrutura multimolecular na superfície do substrato (Figura 10). Isso resulta em uma sólida rede de siloxano junto à superfície inorgânica, que se torna mais difusa ao afastar-se da superfície [DOW CORNING, 2007].



Figura 10: Estrutura multimolecular na superfície do substrato [DOW CORNING, 2007].

A ligação dos silanos ao polímero é bastante complexa. A reatividade de um polímero termofixo precisa ser ajustada à reatividade do silano. Por exemplo, um epóxisilano ou amino-silano irá ligar-se a uma resina epóxi; um amino-silano irá ligar-se a uma resina fenólica; e um metacrilato-silano irá ligar-se através de ligação cruzada estireno a uma resina de poliéster insaturada. Para polímeros termoplásticos, a ligação mediante um agente acoplador silano pode ser explicada pela inter-difusão e formação da rede de inter-penetração na região entre as fases (Figura 11) [DOW CORNING, 2007].



Figura 11: Mecanismo de ligação da rede de inter-penetração [DOW CORNING, 2007].

# 2.5. NANOCOMPÓSITOS

Os nanocompósitos são definidos por muitos pesquisadores como uma classe distinta dos materiais compósitos, no qual a fase dispersa apresenta pelo menos uma dimensão no intervalo de 1 – 100nm [DANIEL et al., 2003; ESTEVES; TIMMONS; TRINDADE, 2004; YONG, 2005; MELO, ALMEIDA, PASKOCIMAS, 2007]. Esta classe de materiais começou a ser estudada na década de 80 pelo Laboratório de Pesquisa da Toyota com o desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida e argila [PAIVA; MOLARES; GUIMARÃES, 2006]. Atualmente, diversas matrizes poliméricas (termorrígidas e termoplásticas) são empregadas na preparação de nanocompósitos com nanopartículas inorgânicas para aplicações nas áreas automobilística, de embalagens, médica, de filmes anti-corrosão, de materiais têxteis e fármacos.

A distribuição uniforme dos reforços na matriz polimérica e uma boa adesão entre as fases constituintes dos nanocompósitos são fundamentais para a obtenção das propriedades superiores dos nanocompósitos. A dispersão uniforme da nanopartículas na matriz polimérica produz uma larga interação interfacial, no que resulta o grande diferencial de propriedades que caracterizam os nanocompósitos como uma classe especial de materiais. Portanto, diferenciados dos compósitos mais tradicionais [PAIVA; MOLARES; GUIMARÃES, 2006]. Uma das principais dificuldades para a produção de nanocompósitos é o processo de dispersão das nanopartículas na matriz polimérica. A dispersão de partículas de tamanho nanométrico em um polímero é especialmente dificultada pela grande área superficial específica das partículas e pelas forças atrativas entre elas, que promove a formação de aglomerados no compósito, ocasionando a redução das propriedades mecânicas e térmicas [SUN, 2007; YONG; HAHN, 2004]. Assim, vários métodos de processamento tem sido propostos e investigados [MELO; ALMEIDA; PASKOCIMAS, 2007; YASMIN; ABOT; DANIEL, 2003A; YONG, 2005; SARYANARAYANA, 2001; WEI; DAVE; PFEFFER, 2002; ZHENG; WONG, 2003; NGO; HOA; THAT; 2007].

Vários métodos mecânicos vem sendo investigados para desaglomeração e dispersão de carga nanométrica em matriz polimérica. No trabalho de Yasmin, Luo e Daniel (2006) foram utilizadas três técnicas de processamento: mistura direta, mistura por ultra-som e mistura por cisalhamento (moinho de três rolos). Além disso, foi considerada uma combinação de duas das técnicas estudadas: mistura por ultra-som e mistura por cisalhamento. Os materiais utilizados foram nanolâminas de grafite expandida (GE) e resina epóxi. Os equipamentos utilizados são mostrados na Figura 12.



Figura 12: Equipamentos usados para o processamento de nanocompósito GE/epóxi: a) mistura direta com placa aquecida, b) mistura por ultrasom e c) mistura por cisalhamento (moinho de três rolos) [YASMIN, LUO E DANIEL, 2006].

A investigação realizada encontra-se resumida no fluxograma e micrografias mostrada na Figura 13 e Figura 14, respectivamente.



Figura 13: Fluxograma das técnicas utilizadas. Traduzido de [YASMIN; LUO; DANIEL, 2006].



Figura 14: Micrografias das seções transversais dos nanocompósitos GE/epóxi com 1% em massa de GE: a) mistura direta; b) mistura por ultra-som; c) mistura por cisalhamento; d) combinação dos métodos [YASMIN; LUO; DANIEL, 2006].

No estudo de Yasmin, Luo e Daniel (2006), o processamento do nanocompósito em duas etapas (método combinado) foi o que apresentou os melhores resultados. Neste caso, a mistura no ultra-som quebrou a grafite, formando nanolâminas. Em seguida, as nanolâminas foram esfoliadas e dispersadas uniformemente na resina epóxi no moinho de três rolos. Isso foi confirmado pela micrografia da superfície de fratura, que ambos os métodos por cisalhamento e ultra-som produzem "nanoplaquetas" de grafite *in situ* (Figura 15). Já o agitador magnético, através de uma mistura mecânica quebrou o grafite em pequenos pedaços.



Figura 15: MEV da superfície de fratura dos nanocompósitos GE/epóxi: a) mistura por ultra-som, b) mistura por cisalhamento e c) mistura mecânica.[YASMIN; LUO; DANIEL, 2006].

A combinação das técnicas de processamento - mistura por ultra-som e mistura por cisalhamento - também beneficiou as propriedades mecânicas (em termos de módulo de elasticidade e resistência a tração). No entanto, para uma boa dispersão das nanopartículas, foi mostrado que é necessário um tempo muito grande sob o processo de mistura, o que pode prejudicar as propriedades mecânicas. No mesmo trabalho de Yasmin, Luo e Daniel, 2006, foi observada a forte influência do tempo de ultra-som no módulo de elasticidade e resistência a tração do nanocompósito com 1% em massa de nanolâminas de grafite expandida. Foi observado que um tempo grande de mistura em ultra-som aumenta a dispersão uniforme e esfoliação das nanolâminas de grafite na resina epóxi. Entretanto esse tempo elevado provoca a degradação das propriedades mecânicas do nanocompósito por iniciar uma polimerização prematura da cadeia polimérica (Figura 16).



Figura 16: Efeito do tempo de mistura em ultrasom no módulo de elasticidade e resistência a tração do nanocompósito com 1% em massa de GE [YASMIN; LUO; DANIEL, 2006].

Além da desaglomeração, outro fator importante de processamento é a presença de vazios no nanocompósito. No trabalho de Yasmin, Abot e Daniel, 2003B, demonstrou-se a importância do uso de vácuo para retirada de gases do nanocompósito. Em um gráfico de tensão *vs* deformação (Figura 17), nanocompósitos fabricados com resina epóxi e com o mesmo percentual de nanopartículas de argila montmorilonita (3% em massa) foram comparados com a resina pura. Um dos nanocompósitos foi submetido ao vácuo por mais tempo e curado em um molde aberto para que os gases aprisionados pudessem escapar. O resultado foi que o nanocompósito com tempo de processo maior apresentou uma resistência mecânica 48% maior em comparação ao outro.



Figura 17: Efeito da desgaseificação na resistência a tração de nanocompósitos com 3% em massa de argila [YASMIN, ABOT E DANIEL, 2003B].

No mesmo trabalho foram analisadas as estruturas morfológicas dos nanocompósitos com 1, 5 e 10% em massa de argila em um Microscópico Eletrônico de Transmissão (MET) (Figura 18). As imagens mostram uma distribuição homogênea e esfoliação da argila nanométrica. No entanto, o alto grau de cisalhamento juntamente com o aumento da concentração de carga nanométrica originou a formação de vazios no compósito, Figuras 18-b e 18-c.



Figura 18: Imagens de MET dos nanocompósitos em baixa magnitude: a) 1% em massa, b) 5% em massa e c) 10% em massa [YASMIN, ABOT E DANIEL, 2003B].

Já no trabalho de Ngo, Hoa e Ton-That, 2007, foi verificada a influência da taxa de cisalhamento juntamente com a temperatura de processo de nanocompósito de epóxi/argila numa mistura direta. Neste trabalho, foi constatado que quando a resina e a argila são misturados em alta velocidade (24000 rpm) e utilizando uma temperatura de processo de 120°C por uma hora, ocorreu uma boa dispersão e esfoliação, como pode ser observado nas Figuras 19-a e 19-b.



Figura 19: Imagem de MET de nanocompósito de epóxi com 2% em massa de argila [NGO; HOA; THAT; 2007]

Outra metodologia proposta na literatura, utilizou um moinho de alta energia (Figura 20) para dispersar nanopartículas de SiO<sub>2</sub> em uma matriz polimérica [MELO; ALMEIDA; PASKOCIMAS, 2007]. Através dessa técnica, amostras com nanopartículas de SiO<sub>2</sub> combinadas com uma matriz epóxi foram fabricadas com 1, 2 e 3% em fração de massa de SiO<sub>2</sub>.



Figura 20: Moinho de alta energia.

As imagens de MET (Figura 21) indicam uma boa dispersão das nanopartículas na matriz, mostrando o potencial do processo de mistura com o moinho de alta energia.



Figura 21: MET dos nanocompósitos epóxi/SiO2 com fração de massa de 2% [Almeida, 2007].

No trabalho de Almeida, 2007, um tensoativo foi adicionado ao nanocompósito epóxi/ nanopartículas de SiO<sub>2</sub> para facilitar o processo de mistura e retirada de gases. Foram realizadas análises do comportamento viscoelástico das amostras, através de análise dinâmico-mecânica (DMA), para determinar a influência da adição das nanopartículas à resina. Tanto na região vítrea como na elastomérica, o módulo de armazenamento dos nanocompósitos foi praticamente igual ao do epóxi puro. Isso aconteceu por causa da fraca interação das nanopartículas com a resina epóxi.

O autor relatou a volatilização de componentes da resina epóxi quando o vácuo foi aplicado, durante o processamento de fabricação dos nanocompósitos. No entanto, os testes mostraram que o uso de vácuo não afetou as propriedades do polímero puro. Verificou-se que a adição de tensoativo provoca uma redução considerável na temperatura de transição vítrea da resina epóxi, que passou de 153 °C para 91 °C. Os tensoativos, quando misturados a polímeros, permitem uma maior mobilidade das cadeias poliméricas e, portanto, reduzem a temperatura de transição vítrea.

Em resumo, o efeito da adição de nanopartículas de  $SiO_2$  nas propriedades viscoelásticas do nanocompósito estudado não pôde ser verificado em virtude da grande influência de tensoativo no sistema.

No presente trabalho, nanocompósitos serão processados sem a utilização de tensoativos. Espera-se obter uma boa dispersão de nanopartículas na matriz polimérica através da variação de outros parâmetros de processamento como o tempo de mistura no moinho de alta energia. Além disso, agentes de acoplamento serão incluídos no processamento e os seus efeitos nas propriedades dos materiais produzidos serão investigados.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo estão apresentados os tratamentos superficiais das nanopartículas, os procedimentos de preparação dos nanocompósitos e dos corpos-de-prova para determinação das propriedades viscoelásticas e temperatura de transição vítrea através da técnica de análise dinâmico-mecânica (DMA), como também para os corpos-de-prova dos testes de desgaste. Além disso, são descritos os equipamentos e procedimentos de análise microestrutural dos nanocompósitos através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Inicialmente estão descritos os materiais e equipamentos utilizados na preparação dos nanocompósitos e das amostras para os testes de análise dinâmico-mecânica, desgaste e microscopia.

#### **3.1. MATERIAIS**

#### 3.1.1. Polímero

A matriz polimérica utilizada para a confecção das placas de nanocompósitos foi a resina Araldite LY 1564, juntamente com o agente de cura Aradur 2954, ambos produzidos pela Huntsman. A referida resina apresenta uma viscosidade de 1200 a 1400 mPa.s, a 25 °C, enquanto que o agente de cura tem uma viscosidade de 15 a 55 mPa.s, na mesma temperatura. A mistura resina mais agente de cura na proporção de 100/35, respectivamente, apresenta uma viscosidade de 200 mPa.s, a 25 °C. Esse sistema epóxi foi desenvolvido para a produção de laminados técnicos e compósitos de alto desempenho.

### 3.1.2. Nanopartículas

As nanopartículas de SiO<sub>2</sub> utilizadas no presente trabalho foram adquiridas da Degussa Ltda e possuem o nome comercial de Aerosil 300. Essas nanopartículas foram produzidas pelo método de *spray pirólisis*. Através desta técnica, obtém-se um material de baixo custo de produção, nanoestruturado amorfo, de alta área superficial específica  $(260 \text{ m}^2/\text{g})$  e baixa densidade  $(2,0 \text{ g/cm}^3)$  [Almeida, 2007 ].

### 3.1.3. Agentes de Acoplamento

Os agentes de acoplamento utilizados no tratamento superficial das nanopartículas de SiO<sub>2</sub> foram os silanos N-(b-aminoetil)-g-aminopropiltrimetilsilano e o aminoproltrietilsilano, que passarão a ser denominados neste trabalho de tipo I e tipo II, respectivamente (Figuras 22 e 23), ambos produzidos pela Dow Corning. Os referidos agentes de acoplamento foram desenvolvidos para serem utilizados em tratamento superficial em fibras de vidro ou como aditivo de resinas fenólicas e epoxídicas. Para o tratamento superficial de materiais inorgânicos (como é o caso das nanopartículas de SiO<sub>2</sub>), o fabricante recomenda a diluição do silano em água, em concentrações entre 0,1 e 0,5% em massa. No entanto, para facilitar a retirada do solvente antes que ocorresse alguma mudança na estrutura do silano, foi utilizado éter-etílico P.A..



Figura 22: Estrutura química do silano tipo I.

Figura 23: Estrutura química do silano tipo II.

### 3.1.4. Desmoldante Líquido

Desmoldante líquido a base de poli(álcool vinílico) (PVA) foi aplicado no molde para facilitar o processo de desmoldagem das placas confeccionadas de nanocompósito.

### 3.1.5. Equipamentos

a) Balanças

Uma balança digital Sartorius, modelo BP 210S, com capacidade máxima de 210 g e mínima de 0.1 mg e resolução de  $10^{-4}$  g, foi utilizada para pesagem das nanopartículas, do sistema epóxi (resina e agente de cura) e das soluções de silano (éter e silano).

Outra balança Sartorius modelo MC 210 S, com resolução de  $10^{-5}$  g e capacidade máxima de pesagem de 200 g foi utilizada para a pesagem dos discos de nanocompósito, antes e depois dos ensaios de desgaste.

#### b) Moinho de alta energia

O moinho de alta energia apresentado na Figura 20 foi utilizado para a mistura dos componentes. Este modelo possui uma agitação nas três direções perpendiculares mutuamente. O movimento é repetido 1200 vezes por minuto, impulsionado por um motor de 1/3 CV e 1740 rpm. Um recipiente de poliamida 6,6 (Figura 24) foi confeccionado para evitar a contaminação do material que foi verificada em testes preliminares utilizando o recipiente original do moinho fabricado em metal. Uma bola de alumina com 20,5 mm de diâmetro foi utilizada para aumentar o cisalhamento dentro do recipiente e facilitar a dispersão das nanopartículas na matriz polimérica.



Figura 24: Frasco utilizado no processo de mistura.

#### c) Moldes

Um molde de aço inoxidável com dimensões internas de 106 mm de comprimento, 70 mm de largura e 10 mm de altura (Figura 25) foi produzido para a confecção das placas dos nanocompósitos epóxi/sílica. O molde consiste de duas chapas de aço inoxidável usinadas - uma base e uma moldura - fixadas uma a outra por meio de

parafusos. A superfície em contato com o nanocompósito foi retificada para melhorar o acabamento superficial e facilitar a desmoldagem.

As dimensões do molde foram definidas para permitir a fabricação de seis corpos-de-prova por placa, para ensaios dinâmico-mecânicos, adequando-se as dimensões dos corpos-de-prova estabelecidos na norma ASTM D 5023 – 01 e as dimensões do suporte do equipamento de análise dinâmico-mecânica (DMA TA Q800).



Figura 25: Molde metálico para corpos-de-prova de ensaios dinâmico-mecânicos.

Outro molde de aço inoxidável foi fabricado com diâmetro interno de 55 mm e profundidade de 25 mm (Figura 26), para a confecção dos corpos-de-prova dos testes de desgaste. O molde era formado por duas peças onde uma das peças forma a parede do molde e a outra a base com um pino central (diâmetro de 8 mm) para formar o furo central dos corpos-de-prova, seguindo os padrões do equipamento de desgaste (tribômetro TE 67 - PLINT & PARTNERS).



Figura 26: Molde metálico para corpos-de-prova de testes de desgaste.

### d) Estufa

Foi utilizada uma estufa, modelo TE – 397/3 da TECNAL para aquecimento do molde. Esse aquecimento teve como finalidade promover a secagem do PVA para criar uma película sob o molde, facilitando a desmoldagem. Esse aquecimento, também, contribuiu para diminuir a viscosidade do material que era colocado no molde ainda aquecido, após a retirada do moinho de alta energia, facilitando assim a retirada de bolhas de ar. Foi utilizado um tempo de aquecimento de 30 minutos a uma temperatura de  $110^{\circ}C \pm 5^{\circ}C$ .

# e) Dessecador de Vidro

A mistura resina-nanopartículas, após ser retirada do moinho de alta energia foi colocada no molde e submetida a vácuo para promover a retirada de bolhas de ar. Para isso, o molde com a mistura foi colocado em um dessecador de diâmetro interno de 300 mm.

# f) Bomba de Vácuo

A bomba de vácuo utilizada tem um sistema de captura de ar modelo TRO-50 acoplado a um motor de 1,5 kW de 1730 rpm, fabricada pela ULVAC Tecnologies. A bomba permitiu um nível vácuo de 5 Pa.

### g) Forno

Para a cura e o tratamento térmico dos nanocompósitos, utilizou-se um forno Elektro Therm modelo KK 260, que permite uma temperatura máxima de 1340°C.

h) Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Para as análises topográficas da região de fratura dos nanocompósitos foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550 SUPERSCAN disposto de filamento de tungstênio (Figura 27).



Figura 27: Microscópio Eletrônico de Varredura.

i) Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET)

Para investigar a distribuição das nanopartículas e a presença, forma e tamanho de aglomerados nos nanocompósitos foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão da marca PHILIPS, modelo CM120, com uma tensão aplicada de 120 kV e uma câmara CCD acoplada ao equipamento (Figura 28).



Figura 28: Microscópio Eletrônico de Transmissão.

j) Análise Termogravimétrica (TG)

As curvas de análises termogravimétricas foram obtidas através de um equipamento SHIMADZU modelo TGA 51H, com uma balança de precisão de 0,001mg e que atingi uma temperatura máxima de 1500 °C. O material do cadinho foi de Platina Macro.

l) Serra de Disco Diamantado

Para o corte das amostras destinadas à análise dinâmico-mecânica foi utilizada uma serra elétrica de disco da FSN Fieiras e Sinterizados Nacionais Ltda com disco diamantado de 100 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, operado a uma rotação 13000 rpm. A serra foi montada em uma bancada para executar os cortes com uniformidade.

m) Analisador Dinâmico Mecânico - DMA (Dynamic Mechanical Analyzer)

O DMA utilizado foi o modelo Q 800 da TA Instruments (Figura 29). Este equipamento oferece uma faixa de força aplicada de 0,0001 N a 18 N, com resolução de 0,00001 N, e faixas de freqüência e temperatura de 0,01 Hz a 200 Hz e de -150 °C a 600 °C, respectivamente.



Figura 29: Analisador dinâmico-mecânico

n) Tribômetro

O tribômetro utilizado foi o modelo TE 67 da PLINT & PARTNERS (Figura 30) com controles computadorizados. Esse equipamento possibilita a realização de ensaios de desgaste por deslizamento do tipo esfera-sobre-disco e alternado, com carga variando desde 2 N até 1000 N, utilizando um sistema de peso morto ou um sistema de aplicação de caga pneumático. O equipamento é interligado a um microcomputador que armazena os dados colhidos na forma de uma planilha, com uma taxa de aquisição de dados de até 10 Hz.



Figura 30: Máquina de ensaio de desgaste.

# 3.2. TRATAMENTO DAS NANOPARTÍCULAS

Dois tipos de silanos – N-( $\beta$ -aminoetil)- $\gamma$ -aminopropiltrimetilsilano e aminoproltrietilsilano – foram utilizados nos tratamentos das nanopartículas, porém seguindo os mesmos parâmetros (quantidade de solução, concentração de silano e tempo de secagem).

Primeiramente, foi preparada uma solução de éter-etílico P.A. com 0,5% em massa de silano. Para cada concentração de nanopartículas foi adicionado uma quantidade de massa de solução (Tabela 2), garantido a mesma estequiometria (nanopartículas/silano) para todos os nanocompósitos.

Tabela 2: Massa de silano para concentração de nanopartículas.	
Concentração de nanopartículas	Massa de solução com 0,5% silano
2%	7,5 g
4%	15 g
8%	30 g

Os dois componentes (nanopartículas/solução) foram misturados manualmente por aproximadamente 1 minuto e depois foram postos em repouso, por 48 horas em temperatura ambiente, para a total volatilização do éter-etílico. Verificou-se que o processo utilizado provocou aglomeração das nanopartículas (Figura 31). Portanto, foi necessário colocar o material no moinho de alta energia, por 10 minutos, para promover a desaglomeração, antes de iniciar a confecção do nanocompósito. Uma bola de alumina foi colocada no copo do moinho para produzir a desaglomeração do material.



Figura 31: Aglomerado de nanopartículas após tratamento com silano.

# 3.3. PROCESSAMENTO DOS NANOCOMPÓSITOS

O processamento dos nanocompósitos foi realizado de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 32. De forma geral, os procedimentos são similares aqueles seguidos em trabalhos anteriores publicados na literatura [Almeida, 2007; YASMIN; ABOT; DANIEL, 2003A e 2003B]. No entanto, novos parâmetros de processo foram adotados tanto na confecção dos nanocompósitos como no tratamento das nanopartículas. Para todos os materiais produzidos, repetiram-se rigorosamente os mesmos procedimentos, ou seja, mesmo tempo de homogeneização, tempo de mistura, tempo de secagem, tempo de vácuo e tempo de cura do nanocompósito no forno.



do nanocompósito.

Para os testes de DMA foram fabricados nanocompósitos com percentuais em massa de nanopartículas de 2, 4 e 8 % (com e sem tratamento superficial). Além destes, foram confeccionadas amostras sem nanopartículas, ou seja, de epóxi puro para, fins de comparação. Seguindo as recomendações do fabricante, a relação resina/agente de cura foi de 100/35 (em massa). Para os ensaios no tribômetro foram confeccionados apenas nanocompósitos com 8 % em massa de nanopartículas (sem e com o tratamento tipo I), como também amostras de polímero puro.

Após a etapa de tratamento de silanização, as nanopartículas foram adicionadas ao agente de cura e a mistura foi colocada no moinho de alta energia e agitada por 10 minutos. Em seguida, foi acrescentada a resina e o material foi colocado novamente no moinho de alta energia por mais 10 minutos. Todo o processo foi realizado utilizando uma bola de alumina no recipiente de nylon 6,6.

Depois do processo de mistura no moinho de alta energia, o nanocompósito foi colocado no molde de aço inox já preparado com desmoldante e aquecido a aproximadamente 80 °C. Na preparação do molde, foi aplicada uma camada de desmoldante líquido poli (álcool vinílico) e depois o molde foi colocado na estufa a uma temperatura de 110 °C, por 30 minutos, formando uma película. O molde aquecido permitiu a diminuição da viscosidade do polímero, facilitando a retirada de vazios do nanocompósito.

O molde de aço inox contendo o material foi colocado no dessecador onde se aplicou vácuo gradativamente até o nível de 5 Pa, permanecendo por um período de 10 minutos. Verificou-se, nessa etapa, a formação de bolhas, além daquelas pré-existentes, o que indica a liberação de componentes voláteis do sistema epóxi. Posteriormente, o molde de aço inox com o nanocompósito foi colocado no forno para a cura da resina epóxi. Seguindo a orientação do fabricante da resina, a cura do material foi realizada aquecendo-se a amostra até a temperatura de 80 °C, a uma taxa de 5 °C/min e permanecendo por uma hora. Em seguida aumentou-se a temperatura para 140 °C, com a mesma taxa de aquecimento, permanecendo nesse patamar por 8 horas. O ciclo de cura pode ser visto na Figura 33. Após o resfriamento, as placas de nanocompósito foram desmoldadas.



Figura 33: Ciclo de cura do polímero.

# 3.4. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada na avaliação das superfícies de fratura de corpos-de-prova dos nanocompósitos para investigar a presença de aglomerados. As amostras foram fraturadas após serem resfriadas com o auxílio de nitrogênio líquido. A superfície de fratura foi então recoberta com uma camada de ouro para análise no MEV.

A microscopia eletrônica de transmissão foi aplicada para avaliação da morfologia, distribuição de partículas e verificação da presença e estimativa do tamanho de aglomerados das nanopartículas de SiO<sub>2</sub> na matriz polimérica. As amostras de nanocompósitos foram preparadas realizando a ultramicrotomia. Primeiramente, foi feita uma redução na direção transversal da amostra, para a formação de uma ponta trapezoidal. Isso foi realizado para proporcionar uma melhor distribuição da tensão no corte, para formação de um filme. Esse filme foi produzido com uma área de aproximadamente 0,5 mm<sup>2</sup> e uma espessura de 25 nanômetros, para a análise no MET.

### 3.5. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Análises termogravimétricas foram realizadas para avaliar a estabilidade térmica dos nanocompósitos. As análises foram realizadas em amostras com massa nominal de 10 mg aplicando-se taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 900 °C. Foi utilizada uma atmosfera oxidante de ar sintético com vazão de 50 ml/min, assim permitindo a oxidação completa do polímero, para a verificar os verdadeiros percentuais de nanopartículas em cada amostra.

# 3.6. ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

Depois de confeccionadas as placas, iniciaram-se então a preparação dos corposde-prova para os ensaios de análise dinâmico-mecânica. As placas foram cortadas com o auxílio de uma serra com disco diamantado de 2 mm de espessura e diâmetro de 100 mm. Após o corte, os corpos-de-prova foram lixados, com lixa de granulação 180 e 240, para obtenção das dimensões finais, as quais foram verificadas com um paquímetro digital de 150/0,01 mm.

As dimensões dos corpos-de-prova foram definidas com base na Norma ASTM D 5023-01, adequando-se aos suportes do equipamento DMA utilizado para os testes de flexão em três pontos. Dessa forma, os corpos-de-prova foram fabricados com dimensões nominais de 60 x 13 x 3 mm. Foram preparados cinco corpos-de-prova de cada composição, para a realização dos ensaios dinâmico-mecânicos, totalizando 50 corpos-de-prova.

Para facilitar a identificação dos corpos-de-prova, foi adotada a seguinte nomenclatura:

#### PS-N

Onde:

P-Percentual de nanopartículas no material (0, 2, 4 ou 8);

S – Tratamento das nanopartículas com um tipo de silano (I = N-( $\beta$ -aminoetil)- $\gamma$ aminopropiltrimetilsilano e II = aminoproltrietilsilano);

N – Número da amostra de um mesmo material (1, 2, 3, 4 e 5).

Os ensaios de análise dinâmico-mecânica foram realizados com o objetivo de estudar o comportamento viscoelástico dos nanocompósitos e para a determinação da temperatura de transição vítrea. Todos os ensaios foram realizados no modo de flexão em três pontos com controle de deformação e deformação máxima de 0,3 %. O intervalo

de temperatura estudado foi entre a temperatura ambiente e 200 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 2 °C/min.

Para a determinação do módulo de armazenamento médio na região vítrea foram considerados os valores de todas as amostras na temperatura de 35 °C. A temperatura de transição vítrea média (Tg) foi determinada com base nos picos de *tan*  $\delta$  para cada tipo de material. O pico do *tan*  $\delta$  foi escolhido para a determinação da Tg por não depender da escolha de pontos na curva, como é o caso da Tg determinada a partir da curva do módulo de armazenamento.

# 3.7. ANÁLISE DE DESGASTE

Depois dos corpos-de-prova estarem desmoldados, eles passaram por um processo de acabamento, que consistiu de lixamento e polimento em um dos lados da amostra para promover o paralelismo das faces. Esse processo foi realizado com o auxílio de um torno mecânico, na rotação de 1000 rpm. Uma broca de 8 mm de diâmetro foi passada no furo para certificar que as amostras apresentavam furo de mesmo diâmetro. O furo serve para a fixação do pino porta-amostra do equipamento.

Foram realizados ensaios na configuração pino-sobre-disco, sem lubrificação, mantendo constantes os parâmetros tribológicos como carga de 14,7 N, velocidade de rotação do disco de 150 rpm e distância do centro de rotação do disco ao pino de desgaste de 15 mm. A duração de cada ensaio foi de uma hora. A ponta do pino utilizado é de aço cromo AISI 52100 com raio de 5 mm.

As amostras eram limpas antes e depois do ensaio em um banho de ultra-som, com álcool etílico, por cinco minutos. Após a limpeza, os discos eram secados com um jato de ar quente. Em seguida as amostras eram pesadas três vezes, em uma balança com resolução de 10<sup>-5</sup> g, fazendo-se, então, uma média dos valores. E as taxas de desgaste dos materiais selecionados foram calculadas de acordo com a Equação 13, utilizando os parâmetros do ensaio. Para o cálculo da densidade dos materiais foi utilizada a norma ASTM D 792 (2000).

**RESULTADOS E DISCUSSÃO** 

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados das análises de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão para as superfícies de fratura dos nanocompósitos. Além disso, serão apresentados e discutidos os resultados das propriedades viscoelásticas, da temperatura de transição vítrea, temperatura de degradação e de desgaste dos materiais produzidos. Os efeitos dos tratamentos superficiais das nanopartículas nas propriedades dos nanocompósitos serão também avaliados.

# 4.1. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA

# 4.1.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos são mostradas nas Figuras 34 a 36, com nanopartículas sem tratamento e com tratamento superficial. O aumento da fração de nanopartículas é mostrado em cada figura (a, b e c) para concentrações de 2, 4 e 8 % em massa, respectivamente.

Nas imagens mostradas na Figura 34-a, correspondente a nanocompósito com fração de massa de 2 % de nanopartículas sem tratamento, são observados alguns pontos de aglomerados que se destacam em relação à matriz com a superfície lisa. Esses pontos somente foram observados com uma ampliação de 10.000 vezes. À medida que se aumenta a fração de nanopartículas verifica-se um maior número desses pontos de aglomerados (Figura 34-b e Figura 34-c). A dispersão das nanopartículas entre as cadeias poliméricas é dificultada principalmente pela grande área superficial específica das nanopartículas e sua característica hidrofílica em relação à matriz polimérica (hidrofóbica) [MELO; ALMEIDA; PASKOCIMAS, 2007; YONG, 2004; ESTEVES; TIMMONS; TRINDADE, 2004; YONG, 2005; LIMA, 2007].





Nas Figuras 35 e 36, correspondentes a nanocompósitos com nanopartículas tratadas com silano tipo I e tipo II, respectivamente, são observados pontos claros em todas as amostras, sendo mais acentuados nas amostras com fração de massa de nanopartículas acima de 4 %. Essas regiões claras aumentaram tanto em tamanho como

em quantidade com o acréscimo da fração de volume de nanopartículas na matriz polimérica, sendo necessárias ampliações de apenas 1.000 vezes para serem observados. A diferença de tonalidade pode indicar variação de composição do material relacionada com maior concentração de nanopartículas de sílica.

Para confirmação de que os pontos claros nas imagens de MEV se tratavam de concentrações de nanopartículas de sílica foram realizadas microanálises químicas por energia dispersiva (Energy Dispersive Spectrometry – EDS). As microanálises foram feitas em todas as amostras, tanto nas regiões dos pontos claros como nas áreas sem os pontos claros. De acordo com os resultados obtidos, nas regiões que apresentavam esses pontos claros, o pico característico do silício foi mais intenso (Figura 37-a e Figura 37-b). Portanto, essas áreas foram caracterizadas como regiões com concentração de nanopartículas de SiO<sub>2</sub>.



Figura 35: Microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos com nanopartículas tratadas com silano tipo I: a) com fração de massa de 2%, b) com fração de massa de 4% e c) com fração de massa 8%.



Figura 36: Microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos com nanopartículas tratadas com silano tipo II: a) com fração de massa de 2%, b) com fração de massa de 4% e c) com fração de massa 8%.



Figura 37: Microanálise química por energia dispersiva: a) região sem concentração de nanopartículas e b) região com concentração de nanopartículas.

#### 4.1.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos estão apresentadas nas Figuras 38 a 40, para as nanopartículas sem tratamento e com tratamento com silano tipo I e tipo II, respectivamente. O aumento da fração de nanopartículas é mostrado em cada figura (a, b e c) para concentrações de 2, 4 e 8 % em massa para cada nanocompósito, respectivamente. Nas imagens é observada a distribuição, o tamanho e a forma como as nanopartículas estão na matriz polimérica.

De acordo com a imagem apresentada na Figura 38-a, correspondente ao nanocompósito com fração de massa de nanopartículas de 2 %, a utilização do moinho

de alta energia permitiu uma boa dispersão de nanopartículas, se comparado com outros métodos de mistura apresentados na literatura [MELO; ALMEIDA; PASKOCIMAS, 2007; YONG, 2004; ESTEVES; TIMMONS; TRINDADE, 2004; YONG, 2005; YASMIN; ABOT; DANIEL, 2003B]. Entretanto, para as amostras com fração de massa de SiO<sub>2</sub> de 4 % (Figura 38-b) e 8 % (Figura 38-c), verifica-se que a há uma menor dispersão à medida que aumenta a fração de massa das nanopartículas, observado-se aglomerados em vários pontos.

O tratamento das nanopartículas com silanos dificultou ainda mais a dispersão, surgindo maiores regiões de concentração de nanopartículas como mostrado nas imagens de MET (Figuras 39 e 40). Os resultados de MET indicando aumento na concentração de nanopartículas em áreas do material estão de acordo com as imagens de MEV apresentadas anteriormente, nas Figuras 34 a 36. Uma possível causa da ocorrência dessas concentrações é a interligação das cadeias do silano das nanopartículas vizinhas que dificulta a dispersão. O silano tipo II possui três pontas de cadeias de etil, que por sua vez são maiores que as três pontas de metil do silano tipo I. Por isso, a silanização tipo II formou aglomerados maiores na matriz polimérica. À medida que se aumenta a fração de nanopartículas verificam-se maiores quantidades de aglomerados, independente do tipo de silano utilizado no tratamento.



Figura 38: Microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos com nanopartículas sem tratamento: a) com fração de massa de 2%, b) com fração de massa de 4% e c) com fração de 8%.



Figura 39: Microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos com nanopartículas tratadas com silano tipo I: a) com fração de massa de 2%, b) com fração de massa de 4% e c) com fração de

8%.


Figura 40: Microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos com nanopartículas tratadas com silano tipo II: a) com fração de massa de 2%, b) com fração de massa de 4% e c) com fração de 8%.

### 4.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A estabilidade térmica dos nanocompósitos é uma importante informação para sua aplicação como revestimento interno de dutos petrolíferos. Considerando que esses nanocompósitos serão submetidos às temperaturas de trabalho dos dutos, é necessário conhecer a temperatura máxima que os nanocompósitos podem suportar antes de apresentar degradação térmica.

Nas Figuras 41 a 43 são mostradas as curvas de análise termogravimétrica (TG) dos nanocompósitos com partículas de  $SiO_2$  sem tratamento, com tratamento tipo I e tipo II, respectivamente, e comparados com a resina.



Figura 41: Análise de TG dos nanocompósitos com nanopartículas sem tratamento.



Figura 42: Análise de TG dos nanocompósitos com nanopartículas com tratamento tipo I.



Figura 43: Análise de TG dos nanocompósitos com nanopartículas com tratamento tipo II.

É observado em todas as curvas de TG que até 300 °C não há perda de massa considerável. Isso era esperado, já que as amostras passaram por um processo de póscura, para que todos os monômeros fossem consumidos.

O início da degradação térmica dos nanocompósitos foi pouco afetado pela adição de nanopartículas. No entanto, as taxas de degradação dos nanocompósitos sofreram deslocamentos em relação ao epóxi puro. Isso mostra uma forte interação entre as ligações C-O-Si das fases [HO et al, 2008].

Percebe-se pelas imagens que a presença de nanopartículas aumentou a massa do resíduo final do material quando comparado com epóxi puro. Como esperado, a massa final aumenta com o aumento de percentual de nanopartículas para todos os nanocompósitos. Isso prova que foram colocadas as porcentagens corretas de nanopartículas em cada amostra de compósito.

### 4.3. ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

### 4.3.1. Módulo de armazenamento

A variação do módulo de armazenamento dos nanocompósitos estudados, em função da temperatura, é mostrada nas Figuras 44 a 46. Nas imagens são apresentadas as curvas de módulo de armazenamento (*E'*) correspondentes a nanocompósitos com diferentes frações em massa de nanopartículas, como também dos diferentes tipos de tratamento superficial das nanopartículas. Nas legendas de cada figura são indicados os valores estatísticos dos módulos de armazenamento de cada composição na temperatura de 35 °C. Os dados apresentados correspondem a uma média de cinco corpos-de-prova para cada material.



Figura 44: Curvas do módulo de armazenamento dos nanocompósitos com nanopartículas sem tratamento.



Figura 45: Curvas do módulo de armazenamento dos nanocompósitos com nanopartículas com tratamento tipo I.



Figura 46: Curvas do módulo de armazenamento dos nanocompósitos com nanopartículas com tratamento tipo II.

Em todas as amostras analisadas, foi observada uma tendência de diminuição gradativa do módulo de armazenamento à medida que a temperatura aumenta, devido ao aumento do volume específico que facilita o movimento de trechos das cadeias poliméricas do epóxi [YAO et al, 2005]. Inicialmente, o material comportou-se de maneira vítrea com um módulo de armazenamento maior nas regiões de temperatura mais baixa. Na região da transição vítrea, ocorreu uma queda significativa de módulo de armazenamento. Depois da transição vítrea, verificou-se um patamar elastomérico, com módulo de armazenamento menor. Percebeu-se que, no estágio elastomérico, o módulo de armazenamento dos nanocompósitos apresentaram valores maiores que o do epóxi puro. Esse comportamento estável da curva já era espera tendo como base as análises de TG, que mostraram estabilidade térmica até os 300 °C.

Para facilitar a análise dos resultados, foi elaborado um gráfico de barra dos valores médios dos módulos de armazenamento de todos os nanocompósitos estudados e do polímero puro, medidos a temperatura de 35 °C (Figura 47) para fins de comparação. Observa-se que em todos os nanocompósitos o módulo de armazenamento foi afetado pela adição de nanopartículas e considerou-se discreto o aumento dos módulos para os nanocompósitos com os maiores percentuais de carga, em relação ao

polímero puro. Os maiores valores de módulo de armazenamento foram obtidos para frações de massa de nanopartículas de 8%, tanto para as partículas não tratadas como para as tratadas com silano, como também observado por Yasmin, Abot e Daniel, 2003A.



Figura 47: Resultados estatísticos dos módulos de armazenamento dos nanocompósitos.

Comparando-se com a resina pura, observa-se que o maior acréscimo no módulo de armazenamento foi de aproximadamente 13 % para as amostras com 8 % de nanopartículas sem tratamento e com tratamento com o silano tipo I. Já para os nanocompósitos que receberam nanopartículas tratadas com o silano tipo II, o aumento no módulo de armazenamento foi perto dos 7 % se comparado com o módulo da resina pura. Este comportamento está relacionado ao tamanho e quantidade de aglomerados na matriz polimérica, comprovadas pelas Figuras 38-c, 39-c e 40-c.

Nas amostras com 2 % em massa de carga tratadas superficialmente com ambos os silanos ocorreu uma redução no módulo de armazenamento, quando comparadas a resina pura. Uma provável causa para esse fenômeno é a formação de aglomerados. Entretanto, quando os aglomerados adquiriram percentuais maiores nos nanocompósitos, o módulo de armazenamento aumentou, como acontece com os nanocompósitos de 4 % e 8 %. Esses aglomerados podem ter sido formados pelos entrelaçamentos e reações entre as cadeias dos silanos. Nanocompósitos produzidos com percentuais de 2 % e 4 % em massa de nanopartículas tratadas com o silano tipo II apresentaram módulos de armazenamento maiores que os nanocompósitos com nanopartículas tratadas com o silano tipo I. Porém, quando acrescentado 8 % em massa de nanopartículas essa tendência se inverte. Isso pode estar relacionado ao tamanho e a quantidade de aglomerados na matriz polimérica, como pode ser observada nas imagens de MET. Aglomerados pequenos permitem mais ligações entre as nanopartículas e as cadeias poliméricas e assim as nanopartículas se tornam parte da cadeia polimérica, limitando a flexão, e por conseqüência aumentando o módulo de armazenamento. Para os nanocompósitos fabricados com nanopartículas não-tratadas, a boa dispersão fez promover o ganho do módulo de elasticidade, como foi também observado em outros trabalhos [YASMIN, ABOT E DANIEL, 2003A, YANG et al., 2008].

### 4.3.2. Temperatura de transição vítrea

A temperatura de transição vítrea é de grande importância para materiais destinados a revestimentos de dutos na indústria de petróleo tendo em vista que alguns processos de transporte de fluidos nestas indústrias ocorrem em temperaturas acima da temperatura ambiente. Portanto, é essencial determinar a influência da adição de nanopartículas na Tg dos nanocompósitos. Neste trabalho, essa análise se deu em função da curva de *tan*  $\delta$ , que é determinada a partir da relação do módulo de perda com o módulo de armazenamento (Figuras 44 a 46), obtidos nos ensaios dinâmicomecânicos. A Tg corresponde à temperatura onde ocorre o pico de *tan*  $\delta$ . As curvas de *tan*  $\delta$  de cada nanocompósito estão representadas nas Figuras 48 a 50.



Figura 48: Curvas de tan delta dos nanocompósitos com nanopartículas sem tratamento.



Figura 49: Curvas de tan delta dos nanocompósitos com nanopartículas com tratamento tipo I.



Figura 50: Curvas de tan delta dos nanocompósitos com nanopartículas com tratamento tipo II.

Observa-se nas figuras que, para todos os nanocompósitos, o pico das curvas de tan  $\delta$  deslocou-se para a direita em relação à resina epóxi pura. Isso significa que ocorreu um aumento na temperatura de transição vítrea do material. Entretanto, o aumento do percentual de nanopartículas não produziu efeitos consideráveis na Tg entre os nanocompósitos.

Para melhor visualização dos dados foi elaborado um gráfico de barras das temperaturas de transição vítrea de todas as composições (Figura 51). Observa-se no gráfico que a adição de nanopartículas sem tratamento alterou a Tg do polímero para mais 5 °C e que a diferença de percentual de nanopartículas não produziu nenhum efeito significativo. Este pequeno acréscimo no valor da Tg está relacionado com a incompatibilidade dos dois materiais (sílica/epóxi) que são incapazes de fazerem ligações fortes o suficiente para impedir os movimentos cinéticos das cadeias do polímero [ESTEVES; TIMMONS; TRINDADE, 2004].



Figura 51: Resultados estatísticos das Tg dos nanocompósitos.

O tratamento de silanização das nanopartículas promoveu aumentos mais expressivos na Tg. Os nanocompósitos com nanopartículas tratadas com o silano tipo I tiveram as Tgs alteradas, de 148 °C do polímero puro, para aproximadamente 158 °C, 159 °C e 160 °C para as composições de 2, 4 e 8% em massa de sílica, respectivamente. Para o tratamento com o silano tipo II as Tgs mudaram para 155 °C, 157 °C e 155 °C, respectivamente. Assim, o tratamento superficial das nanopartículas de natureza inorgânica com silano permitiu a compatibilização com o polímero, de natureza orgânica, aumentando a densidade de ligações cruzadas em torno delas [LIMA, 2007; ESTEVES; TIMMONS; TRINDADE, 2004].

O comportamento observado nos nanocompósitos contendo 8 % de partículas tratadas com o silano tipo II, onde houve uma queda na Tg, está relacionado o aumento da concentração de aglomerados, visto que quanto mais aglomerados menor a quantidade de nanopartículas dispersas no polímero e conseqüentemente menor o teor de ligações Si-O-C na rede. Este comportamento foi também observado no trabalho de Li et al., 2007.

A diferença de Tg obtida entre os dois tipos de tratamentos de silanização está relacionada a diferenças dos grupos reativos dos dois silanos. Como o silano tipo II possui grupos reativos maiores, mais fácil é a ligação com as nanopartículas de silício como também entre eles, facilitando a formação de aglomerados [DUPON, 2008].

### 4.4. ANÁLISE DE DESGASTE

Muitos dutos promovem a passagem de cascalhos, oriundos das rochas dos reservatórios de petróleo, juntamente com o fluido transportado provocando o desgaste dos revestimentos. Por isso, após a realização das análises viscoelásticas, concluiu-se que os nanocompósitos com 8 % em massa de sílica sem e com o tratamento com silano tipo I deveriam ser investigados a respeito de suas propriedades tribológicas. A Figura 52 mostra a taxa de desgaste e coeficiente de atrito desses nanocompósitos comparados com a resina epóxi.



Figura 52: Taxa de desgaste e o coeficiente de atrito dos nanocompósitos.

Foi observado que a taxa de desgaste do polímero foi maior que a dos nanocompósitos. Esta observação está de acordo com estudos anteriores publicados na literatura, onde verificou-se que a presença de cargas na matriz polimérica é responsável pela redução do desgaste, devido ao aumento de dureza em relação ao polímero puro [STACHOWIAK; BATCHELOR, 2000]. Outro ponto que deve ser ressaltado é a respeito das ligações C-O-Si, que aumenta a força necessária para desprendimento de material. Por conseqüência, o nanocompósito com as nanopartículas tratadas com o

silano tipo I apresentou uma menor taxa de desgaste [DASARI; YU; MAI, 2009; DAVIM; CARDOSO, 2008].

Em relação ao coeficiente de atrito, o nanocompósito com as nanopartículas sem tratamento foi o que apresentou menor valor. Isso está relacionado com a fraca interação entre as nanopartículas e as cadeias poliméricas. As nanopartículas se soltam da cadeia do polímero formando um terceiro corpo, que por ser mais duro penetra na matriz polimérica, então facilitando o sistema de deslizamento. No caso do nanocompósito com as nanopartículas silanizadas, as ligações C-O-Si dificultam o desprendimento de partícula e formam uma superfície mais regular, resultando em um coeficiente de atrito maior.

Os gráficos de coeficiente de atrito por distância percorrida estão apresentados nas Figuras 53 a 55. Observa-se nesses gráficos o fenômeno de *stick-slip* comum nos materiais poliméricos. No entanto, quando as partículas foram tratadas ocorreu uma redução do fenômeno, devido às fortes ligações C-O-Si.



Figura 53: Coeficiente de atrito vs tempo para epóxi.



Figura 54: Coeficiente de atrito vs tempo de nanocompósito com partículas não silanizadas.



Figura 55: Coeficiente de atrito vs tempo de nanocompósito com partículas silanizadas.

# CONCLUSÕES

### 5.1. CONCLUSÕES

Este trabalho teve como principal objetivo desenvolver nanocompósitos de matriz polimérica para aplicação como revestimento interno de dutos de transporte de petróleo e gás natural. Para isso, foram analisados os efeitos da adição e tratamento superficial de nanopartículas de  $SiO_2$  nas propriedades mecânicas e térmicas de uma resina epóxi. O processamento dos nanocompósitos utilizou um moinho de alta energia para dispersão das nanopartículas na matriz polimérica. Nanocompósitos com percentuais de 2, 4, e 8 % em massa de nanopartículas de sílica foram confeccionados, com e sem tratamento das nanopartículas, a base de dois diferentes tipos de silano. As principais conclusões do trabalho são:

I. Os novos parâmetros de processamento, com um tempo de mistura de 20 minutos, contribuíram para uma boa dispersão das nanopartículas, para teores de nanopartículas de 2 %. No entanto à medida que aumentou-se os percentuais de nanopartículas, surgiram regiões de aglomerados. Essas regiões de aglomerados se agravaram quando as nanopartículas foram tratadas com os silanos.

II. Os nanocompósitos com 8 % em massa de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> tratadas com o organossilano N-( $\beta$ -aminoetil)- $\gamma$ -aminopropiltrimetilsilano (tipo I) apresentou as melhores propriedades térmicas, como a Tg que passou de 149 °C, da resina epóxi pura, para 161 °C.

III. O módulo de armazenamento dos nanocompósitos não tiveram resultados expressivos em comparação a resina epóxi pura chegando ao máximo de 13 % de aumento para os nanocompósitos com 8% em massa de SiO<sub>2</sub>, sem silanização e com o tratamento com silano tipo I.

IV. A taxa de desgaste do epóxi foi reduzida com a introdução de 8 % em massa de nanopartículas tratadas com o silano tipo I, em aproximadamente, 8 %. Porém, o menor coeficiente de atrito foi encontrado para os nanocompósitos com nanopartículas sem tratamento devido a fraca interação entre as nanopartículas e as cadeias poliméricas, que fazem com que as nanopartículas se soltem da cadeia do polímero facilitando o sistema de deslizamento.

## **TRABALHOS FUTUROS**

### SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar outras formas de tratamento de nanopartículas com outros tipos de silano.
- Desenvolver uma forma de quebrar os aglomerados das nanopartículas tratadas antes de misturar ao polímero.
- Estudar outros tipos de resinas com cura a frio para serem aplicadas em linhas já em operação.
- Estudar outros tipos de nanopartículas que possam acrescentar mais propriedades ao compósito, como as nanopartículas magnéticas.

### BIBLIOGRAFIA

- Akcelrud, L., Fundamentos da Ciências dos Polímeros, Editora Manole, 2007.
- Allie, L., Thorn, J., Aglan, H., Evaluation of Nanosilicate Filled Poly (vinyl chlorideco-vinyl acetate) and Epoxy Coatings, Corrosion Science, v. 50, p. 2189–2196, 2008.
- Almeida, C. R. R., Processamento de Nanopartículas de Matriz Polimérica Utilizando Moinho de Alta Energia, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.
- Almeida, L. M. A., Rigolin, T. B., Geografia: Série Novo Ensino Médio, Volume Único, Editora Ática de São Paulo, 1ª edição, 2002.
- Araújo, M. F. A. S., Efeito da Radiação Solar no Envelhecimento do Concreto Betuminoso Usinado a Quente, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, 2007.
- Armelin, E., Pla, R., Liesa, F, Ramis, X., Iribarren, J. I., Alemán, C., Corrosion Protection with Polyaniline and Polypyrrole as Anticorrosive Additives for Epoxy Paint, Corrosion Science, v. 50, p. 721–728, 2008.
- Arrighi, V., McEwen, I.J., Qian, H., Serrano Prieto, M.B., The Glass Transition and Interfacial Layer in Styrene-Butadiene Rubber Containing Silica Nanofiller, Polymer, v. 44, p. 6259–6266, 2003.
- ASM International, ASM Handbook: Friction, Lubrication and Wear Technology, Editora ASM International, v. 18, p. 942, 1992
- Barnabé Filho, S., Simulação de um ensaio de fadiga por "fretting" empregando o método dos elementos finitos, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Fluminense, 2003.
- Bon, A. M. T.; Santos, A. M. A. Fundacentro, DQi/CHT. Disponível em: <a href="http://www.fundacentro.gov.br/conteudo.asp?D=SES&C=777&menuAberto=777">http://www.fundacentro.gov.br/conteudo.asp?D=SES&C=777&menuAberto=777</a>> Acessado em: 05 de Dezembro de 2008.
- Bretas, R. E. S., D'Avila, M. A., Reologia de Polímeros Fundidos, Editora da UFSCar, 2000.
- Callister Jr, W. D., Ciências e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, Edirota LTC, Quinta edição, 2002.

- Carilho, J. A. C., Avaliação Experimental da Força de Atrito Durante o Processo de Corte por Arranque de Apara, Dissertação de Mestrado, Instituto Superior Técnico – Universidade Técnica de Lisboa, 2007.
- Cassu, S. N., Felisberti, M. I., Comportamento Dinâmico-Mecânico e Relaxações em Polímeros e Blendas Poliméricas, Química Nova, v. 28, p. 255-263, 2005.
- Cepon, G., Boltezar, M., Dynamics of a Belt-Drive System Using a Linear Complementarity Problem for the Belt–Pulley Contact Description, Journal of Sound and Vibration, v. 319, p. 1019–1035, 2009.
- Chen, Q., Chasiotis, I., Chen, C., Roy A., Nanoscale and Effective Mechanical Behavior and Fracture of Silica Nanocompósitos, Composites Science and Technology, v. 68, p. 3137–3144, 2008.
- Costi, F., Metodologia Numérica Aplicada a Viscoelaticidade em Polímeros, Dissertação de Mestrado, Universiade Católica do Paraná, 2006.
- Cristensen, R. M., Theory of Viscoelasticity, Editora Dover Publications, Inc., 2º edição 2003.
- Dasari, A., Yu Z. Z., Mai, Y.W., Fundamental Aspects and Recent Progress on Wear/Scratch Damage in Polymer Nanocompósitos, Materials Science and Engineering, v. 63, p. 31–80, 2009.
- Davim, J.P., Cardoso, R., Effect of the Reinforcement (Carbon or Glass fibres) on Friction and Wear Behaviour of the PEEK Against Steel Surface at Long Dry Sliding, Wear, v. xxx, p. xxx-xxx, 2008.
- Derler, S., Gerhardt, L.-C., Lenz, A., Bertaux, E., Hadad, M., Friction of Human Skin Against Smooth and Rough Glass as a Function of the Contact Pressure, Tribology International, v. xxx, p. xxx-xxx, 2009.
- Dow Corning, Um Guia da Dow Corning para Soluções em Silanos, Apostilha fornecido pela D'Altomare Química Ltda, 2007.
- Dupon, Apostila de Polímeros Termoplásticos: Aditivos de Compatibilidade e Agentes de Acoplamento. Disponível em:http://www.vulcanizar.com.br/arquivos/30296 839-6F85-4DDC-AD2D-CCFB25D2FBAF.pdf. Acessado em: 25 de Janeiro de 2008
- Esteves, A. C. C., Timmons, A. B., Trindade, T., Nanocompósitos De Matriz Polimérica: Estratégias De Síntese De Materiais Híbridos, Química Nova, v. 27, p. 798 – 806, 2004.
- Gentil, V., Corrosão, Editora LTC, 4ª edição, 341p., 2003.

- Hanemann, T., Influence of Particle Properties on the Viscosity of Polymer–Alumina Composites, Ceramics International, v. 34, p. 2099-2105, 2008.
- Ho, T.-H., Hwang, H-J, Shieh, J.-Y., Chung, M.-C., Thermal and Physical Properties of Flame-retardant Epoxy Resins Containing 2-(6-oxido-6HdibenzC[c,e][1,2]Doxaphosphorin-6-yl)-1,4-naphthalenediol and Cured with Dicyanate Ester, Polymer Degradation and Stability, v. 93, p. 2077–2083, 2008.
- Hutchings, I. M., Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials, Editora Edward Arnold, 273 p., 1992.
- Jiang, Z., Gyurova, L. A., Schlarb, A. K., Friedrich K., Zhang. Z., Study on Friction and Wear Behavior of Polyphenylene Sulfide Composites Reinforced by Short Carbon Fibers and Sub-Micro Tio<sub>2</sub> Particles, Composites Science and Technology, v. 68 p. 734–742, 2008.
- Kalácska, G., Zsidai, L., Kereszturi, K., Mohai, M., Tóth, A., Sliding Tribological Properties of Untreated and PIII-treated PETP, Applied Surface Science, v. xxx, p. xxx-xxx, 2009.
- Kalaitzidou, K., Fukushima, H. and Drzal, L.T. A New Compounding Method for Exfoliated Graphite–Polypropylene Nanocomposites with Enhanced Flexural Properties and Lower Percolation Threshold, Composites Science and Technology, v. 67, p. 2045–2051, 2007.
- Leal, L. C., Stoeterau, R. L., Tribologia, Apostila de uso didático na disciplina de tribologia do curso de graduação de engenharia mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.
- Levy Neto, F., Pardini, L. C., Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia, Editora Edgard Blücher, 2006.
- Li, H., Rang, R., Hu, H., Liu, W., Surface Modification of Self-healing Poly(ureaformaldehyde) Microcapsules Using Silane-Coupling Agent, Applied Surface Science, v. 255, p. 1894–1900, 2008.
- Li, H., Zhang, Z., Ma, X., Hu, M., Wang, X., Fan, P., Synthesis and Characterization of Epoxy Resin Modified with Nano-SiO<sub>2</sub> and γ-glycidoxypropyltrimethoxy Silane, Surface & Coatings Technology, v. 201, p. 5269–5272, 2007.
- Li, X., Deng, S., Fu, H., Mu, G., Inhibition Effect of 6-benzylaminopurine on the Corrosion of Cold Rolled Steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution, Corrosion Science, v. xx, p. xxx, 2009.

- Liaw, C. M.; Rothon, R. N.; Hurst, S. J.; Lees, G. C., Effects of various fillers on the sliding wear of polymer composites. Composite Interfaces, Zeist, v. 5, p. 503-512, 1998.
- Lima, A. B. T., Aplicações De Cargas Minerais Em Polímeros, Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2007.
- Luz, A. B., Braz, E., Séries Rochas e Minerais Industriais: Quartzo, CETEM Centro de Tecnologia Mineral, 2000.
- M. HAMSI, Disponível em: http://www.mhamsi.com.br/, Acessado em: 30 de Outubro de 2008.
- Mai, Y. W., Yu, Z. Z., Polymer Nanocomposites, 1<sup>a</sup> edição, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2006.
- Melo, J. D. D., Almeida, C. R. R. Paskocimas, C. A. Processing of Polymer Matrix Nanocomposites Using a Hith Energy Mill, 16<sup>th</sup> International Conference on Composite Materials, Kyoto, Japan, 2007.
- Menard, K. P., Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction, Editora CRC Press, 1999.
- Mendonça, R. M., Análise Termo-Mecânica de Poliéster Reforçado com Fibra de Sisal, Monografia de final de curso, UFRN, 2005.
- Ngo, T. D., Hoa V. S., That, M. T. T., Effect of Shearing on Dispersion, Intercalatio/Exfoliation of Clay in Epoxy, 16<sup>th</sup> International Conference on Composite Materials, Kyoto, Japan, 2007.
- Odian, G., Principles of Polymerization, 3<sup>a</sup> edição, p. 01 768, 1991.
- Oliveira Jr., A. R., Obtenção e caracterização de Acetato de Celulose Modificado com Organossilano, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2002.
- Oliveira, M. F., Estudo da Influência de Organo-Silano na Resistência à Corrosão de Aço-Carbono por Meio de Técnicas Eletroquímicas, Dissertação de Mestrado, Escola Politécnicas da Universidade São Paulo, 2006.
- Paiva, L.B.; Morales, A.R., Guimarães, T. R., Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica Polímeros. Ciência e Tecnologia, v.16, p.136-140, 2006
- Plinninger, R. J., Spaun, G., Thuro, K., Predicting Tool Wear in Drill and Blast, Tunnels
  & Tunnelling International Magazine, Technical Review Drill Bit Wear, 2002.
- Plueddmann, E. P., Silane Adhesion Promoters in Coatings, Progress Organic Coatings, v. 11, p. 297-308, 1983.

Rabello, M., Aditivação de Polímeros, São Paulo, Artliber Editora, 2000.

- Santos, E. A., Avaliação Mecânica e Microestrutural de Compósitos de Matriz de Poliéster com Adição de Cargas Minerais e Resíduos Industriais, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.
- Saryanarayana, C., Mechanical Alloying and Milling, Progress in Materials Science, v. 46, p. 1–184, 2001.
- Smith, W. F., Princípios de Ciências e Engenharia de Materiais, Editora McGRAW-HILL de Portugal, 3ª edição, 1996.
- Stachowiak, G. W., Batchelor, A. W., Engineering Tribology, Editora Butterwoth-Heinemann, 744 p., 2<sup>a</sup> edição, 2000.
- Stolarski, T. A., Tribology in Machine Design, Editora Butterwoth-Heinemann, 298 p., 2000.
- Suegama, P.H., de Melo, H.G., Recco, A.A.C., Tschiptschin, A.P., Aoki, I.V., Corrosion Behavior of Carbon Steel Protected with Single and Bi-Layer of Silane Films Filled with Silica Nanoparticles, Surface & Coatings Technology, v. xxx, p. xxx-xxx, 2007.
- Sun, C. T., Challenges and Opportunities in Nanocomposites, 16<sup>TH</sup> International Conference on Composite Materials, 2007.
- Taboada, O. M., Carvalho, R. A., Sobral, P. J. A. Análise Dinâmico-Mecânica: Aplicações em Filmes Comestíveis, Química Nova, v. 31, p. 384-393, 2008.
- Thomas, J. E., Fundamentos de Engenharia de Petróleo, Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2ª edição, 271p., 2001.
- Wei, D., Dave, R., Pfeffer, R., Mixing and Characterization of Nanosized Powders: An Assessment of Different Techniques, Journal of Nanoparticles Research, v. 4, p. 21 -41, 2002.
- Wetzel, B., Haupert, F., Zhang, M. Q. Epoxy Nanocomposites with High Mechanical and Tribological Performance, Composites Science and Technology, v. 63, p. 2055– 2067, 2003.
- Yang, P., Wang, G., Xia, X., Tekezawa, Y., Wang, H., Yamada, S., Du, Q., Zhong, W., Preration and Thermo-Mechanical Properties of Heat-Resistant Epoxy/Silica Hybrid Materials, Polymer Engeneering and science, v. 48, p. 1214-1221, 2008.
- Yao, X. F., Yeh, H.Y., Zhou, D., Zhang, Y. H., The Structural Characterization and Properties of SiO2–Epoxy Nanocomposites, Journal of Composite Materials, v. 40, p. 371 – 381, 2005.

- Yasmin A., Abot, J. L., Daniel, I. M., Processing of Clay/Epoxy Nanocomposites with a Three-Roll Mill Machine, Materials Research Society Symposium Proceedings, Massachusetts – EUA, v. 740, 2003A.
- Yasmin A., Abot, J. L., Daniel, I. M., Processing of Clay/Epoxy Nanocomposites by Shear Mixing, Scripta Materialia, v. 49, p. 81 86, 2003B.
- Yasmin, A., Luo, J., Daniel, I. M., Processing of Expanded Graphite Reinforced Polymer Nanocompósitos, Composites Science and Technology, v. 66, p. 1182 -1189, 2006.
- Yong, V., Hahn, H. T., Processing and Properties of SiC/Vinyl Ester Nanocomposites, Nanotechnology, v. 15, p. 1338 – 1343, 2004.
- Yong, V., Nano-Particulate Dispersion and Reinforcement of Nanostructured Composite Materials, Thesis of Doctor of Philosophy, University of California, Los Angeles, 2005.
- Zheng Y., Zheng, Y., Ninga. R., Effects of Nanoparticles SiO<sub>2</sub> on the Performance of Nanocomposites, Materials Letters, v. 57, p. 2940 – 2944, 2003.